

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN**

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

**Charakterisierung dünner MgO-Filme auf  
Ag(001) und massenselektierter Cluster  
auf HOPG mittels Rastersondentechnik**

- Aufbau des Experiments und erste Ergebnisse -

Markus Bielezki

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines **Doktors der Naturwissenschaften** genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. U. K. Heiz

2. Univ.-Prof. Dr. J. Barth

Die Dissertation wurde am 11. August 2009 bei der Technischen Universität eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 8. September 2009 angenommen.







# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLER AUFBAU .....</b>	<b>5</b>
2.1	Vakuum und Vakuumerzeugung .....	8
2.1.1	Restgasanalyse.....	12
2.1.2	Ausheizen .....	14
2.2	Präparationskammer .....	16
2.2.1	Manipulator und Probenhalter .....	16
2.2.2	Magnesiumverdampfer .....	19
2.3	Analysekammer .....	23
<b>3</b>	<b>CLUSTERHERSTELLUNG .....</b>	<b>27</b>
3.1	Cluster.....	27
3.2	Aufbau der Clusteranlage.....	28
3.3	Quellenkammer.....	32
3.3.1	Inbetriebnahme der Quellenkammer – Das Piezoventil .....	36
3.3.2	Inbetriebnahme der Quellenkammer – Der Laser .....	38
3.3.3	Optimierung der Quellenparameter.....	40
3.4	Oktopolkammer .....	42
3.4.1	Ionenoptik.....	43
3.5	Benderkammer .....	45
3.6	Quadrupolkammer .....	46
3.7	Bellow .....	48
3.8	Allgemeine Hinweise zum optimalen Betrieb der Clusteranlage.....	50
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE TECHNIKEN.....</b>	<b>55</b>
4.1	Rastertunnelmikroskopie .....	55
4.1.1	Theorie des Tunnelns .....	56
4.1.2	STM-Regeltechnik .....	60
4.2	Rasterkraftmikroskopie.....	65
4.2.1	Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche.....	67
4.2.2	Das frequenzmodulierte NC-AFM .....	69
4.3	<i>Kelvin Probe</i> Mikroskopie .....	74
4.4	Messspitzen .....	79
4.4.1	Einfluss der Spitze .....	79
4.4.2	Herstellung von STM-Spitzen .....	82
4.4.3	Kleben von AFM-Spitzen .....	84
4.5	Auger-Elektronen-Spektroskopie .....	87

<b>5</b>	<b>SUBSTRATE</b> .....	<b>91</b>
5.1	HOPG .....	91
5.1.1	Präparation HOPG .....	93
5.2	Silber.....	94
5.2.1	Präparation Silber.....	95
5.3	Magnesiumoxidinseln auf Silber .....	98
5.3.1	Herstellung von dünnen Magnesiumoxidfilmen .....	100
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE: GOLDCLUSTER AUF HOPG</b> .....	<b>105</b>
6.1	soft landed/pinned Goldcluster.....	105
6.2	Geheizte pinned Goldcluster .....	108
6.3	Mehrfachdeposition.....	111
<b>7</b>	<b>ERGEBNISSE: MAGNESIUMOXIDFILME AUF SILBER</b> .....	<b>113</b>
7.1	Laterale Größe und Form der Magnesiumoxidinseln .....	115
7.2	Inselhöhe in Abhängigkeit der Rasterparameter .....	117
7.3	Defekte der Magnesiumoxidinseln.....	125
7.4	Einfluss der Präparationsbedingungen .....	129
7.4.1	Einfluss des Substrates .....	129
7.4.2	Einfluss der Temperatur .....	129
7.4.3	Einfluss der Magnesiumverdampfungsrate.....	129
7.5	NC-AFM-Experimente .....	131
7.5.1	Abbildungen der Topographie.....	133
7.5.2	Kontrastinversion bei Kelvinmessungen.....	137
7.5.3	Austrittsarbeit der Magnesiumoxidinseln .....	143
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>147</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>149</b>
<b>10</b>	<b>DANKSAGUNGEN</b> .....	<b>159</b>







# 1 EINLEITUNG

Die fast unbeschränkte und günstige Verfügbarkeit einer Vielzahl von Chemikalien hat einen wesentlichen Beitrag zur heutigen Lebensweise geleistet. Sie bilden die Grundlage für die Herstellung der meisten Produkte, die alltäglich konsumiert werden, oder sind ein wichtiger Bestandteil ihrer Produktion.

Die chemische Industrie ist in Deutschland, nach dem Automobil- und Maschinenbau, mit etwas mehr als 10 % des Gesamtumsatzes des verarbeiteten Gewerbes, einer der größten Industriezweige [1]. Die großtechnische Herstellung von Chemikalien hat, oberflächlich betrachtet, nicht mehr viel mit der Chemie zu tun, die in der Schule in einem Reagenzglas vorgeführt wird. In riesigen Kolonnen und Kesseln laufen Reaktionen, gesteuert durch Umgebungsbedingungen (wie Druck, Temperatur etc.), mit höchster Präzision ab.

Doch die Grundlage für die Umwandlung der Edukte (Ausgangsmaterialien) zu den Produkten wird immer die chemische Reaktion an sich sein. Damit die Reaktionen überhaupt in einer wirtschaftlichen Geschwindigkeit ablaufen können, benötigen nahezu alle Prozesse die Anwesenheit eines Katalysators. Der Katalysator ist ein Stoff, der durch Reduzierung der Aktivierungsenergie die chemische Reaktion beschleunigt, aber selbst nicht verbraucht wird. Wegen ihrer großen Bedeutung werden neue Katalysatoren schon lange gesucht und bereits bekannte intensiv erforscht.

Die Entwicklung von Katalysatoren mit manipulierbaren Eigenschaften wird von verschiedenen Forschungsrichtungen vorangetrieben. Mit den Fortschritten in der Nanotechnologie ist ein weiterer, vielversprechender Ansatz hinzugekommen. Erste Schritte zur Realisierung dieser bis jetzt unerfüllten Vision konnten bereits gemacht werden.

Als Beispiel soll die Reaktion  $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$  betrachtet werden. Sie hat eine hohe technische Relevanz, vor allem in Fahrzeugkatalysatoren zur Reduzierung giftiger Bestandteile im Abgas.

Zurzeit enthalten die meisten kommerziell erhältlichen Katalysatoren Rhodium als aktiven Bestandteil für die Reduktion von NO. Bei der Suche nach einer günstigeren Alternative wurde für das hochtemperaturstabile Palladium eine Erhöhung der Aktivität bei Kristallorientierungen mit „dichter gepackten“ Oberflächen gefunden ( $\text{Pd}(100) < \text{Pd}(110) < \text{Pd}(111)$ ). Des Weiteren wurde bei kleinsten Atomhaufen, so genannten Clustern, ein besonderes katalytisches Verhalten beobachtet [2]. Cluster aus 20 bis 30 Palladiumatomen zeigen, im Vergleich zu Einkristallen, eine um 150 K geringere Reaktionstemperatur. Auch wurde festgestellt, dass die Cluster bis zum Tetramer ( $n = 4$ ) inert sind, das heißt sie tragen nicht zur Reaktion bei.

Ähnlich interessante Beobachtungen wurden für massenselektierte Goldcluster gemacht. So unterstützen  $\text{Au}_8$ -Cluster auf dünnen MgO-Filmen schon bei tiefen

Temperaturen ( $T = 150 \text{ K} \approx -125^\circ\text{C}$ ) die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid [3]. Überraschend ist einerseits die katalytische Eigenschaft des Edelmetalls Gold, welches als Festkörper fast vollkommen inert ist, andererseits jedoch eine sehr hohe katalytische Aktivität aufweist, sobald es in Form von Clustern auf dünnen Oxidfilmen vorliegt. Für sehr kleine Cluster hat sich gezeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Anzahl ( $n \geq 8$ ) der Atome variiert. Kleinere Cluster als  $\text{Au}_8$  dienen hingegen der Reaktion nicht als Katalysator. Um es auf einen Punkt zu bringen: Für die Entwicklung manipulierbarer Katalysatoren zählt jedes Atom [4].

Ein großes Interesse besteht darin, die Mechanismen hinter den katalytischen Fähigkeiten von Metallclustern auf dünnen Oxidfilmen zu verstehen.

Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Clusterquelle zur Herstellung massenselektierter Cluster aufgebaut. Zur Analyse der deponierten Cluster wurde ein Vakuum-Analysesystem mit einem variablen Temperatur Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop (VT-STM/AFM) mit der Clusterquelle verbunden und in Betrieb genommen. Das Mikroskop ermöglicht die genaue Abbildung der Probentopographie bis zur atomaren Auflösung der Oberfläche.

Dünne Oxidfilme können detailliert charakterisiert und die Morphologie (Form, Dimensionalität und Struktur) von deponierten Clustern kann untersucht werden. Durch die Möglichkeit von Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen können die thermische Stabilität, Oberflächendiffusion und ggf. Agglomerationspunkte der Cluster beobachtet werden.

Obwohl Cluster schon längere Zeit im Freistrahlforschungsbereich erforscht werden, gibt es nur wenige Forschungsgruppen mit der Möglichkeit, massenselektierte Cluster auf Oberflächen lokal zu untersuchen. Das *Nanoscale Physics Research Laboratory* in Birmingham (England) unter der Leitung von Richard Palmer untersuchte schon im Jahr 2000 die Deposition von massenselektierten Silberclustern auf Graphit [91]. Am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der *University of California – Santa Barbara* (USA) werden von Steven Buratto und seinen Mitarbeitern ebenfalls Modellkatalysatoren untersucht. Sie bildeten zum Beispiel Au- und Ag-Cluster auf  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen ab [5]. Massenselektierte Ag-Cluster werden von Heinz Hövels Arbeitsgruppe am Lehrstuhl für Experimentelle Physik der *TU Dortmund* untersucht. Die Oberflächendiffusion der Cluster konnte durch die Deposition auf  $\text{C}_{60}$ -Filmen erfolgreich verhindert werden [6]. Das *Cluster Research Laboratory* des *Genesis Research Institute* in Tokyo (Japan) erforscht die elektronische Struktur von Clustern nicht nur im Freistrahlforschungsbereich, sondern auch auf Oberflächen. Ihnen gelangen *Scanning Tunneling Spectroscopy*-Messungen an Platinclustern auf Si(111) [7].

Obgleich einige Gruppen auch im Feld der physikalischen Chemie arbeiten, besitzt keine Gruppe, wie die von Prof. Heiz, die Möglichkeit sowohl, massenselektierte Cluster auf Oberflächen mit höchster Präzision aufzubringen und deren Struktur zu

---

untersuchen, als auch ihr chemisches Verhalten zu erforschen. Mit ihren bisherigen Experimenten hat unsere Arbeitsgruppe eine Vielzahl interessanter und außergewöhnlicher Eigenschaften von Nanocluster-Modellkatalysatoren herausgefunden, die einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Nanokatalyse liefern [2,3,8,9]. Durch die Kombination des Rastermikroskops mit den Techniken der Nanokatalyse können erstmals Modellkatalysatoren umfassend erforscht werden. Mit dem neu aufgebauten Analysesystem wurde die Möglichkeit geschaffen, die Modellsysteme, die schon seit langem in der Forschungsgruppe verwendet und untersucht werden, auf der Nanometer- und atomaren Skala abzubilden und zu charakterisieren, um dann in Zukunft katalytische Reaktionen der Cluster direkt „sichtbar“ zu machen und zu verstehen.

Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen zum einen in einer ausführlichen Beschreibung des aufgebauten UHV-Systems und zum anderen in der Präsentation der Ergebnisse zur ersten Clusterdeposition auf HOPG und unseren ersten STM- und AFM-Untersuchungen dünner Magnesiumoxidfilme auf Silber.

Die Arbeit wird mit der Vorstellung des UHV-Oberflächen-Analysesystems im 2. Kapitel begonnen und beschreibt anschließend detailliert die aufgebaute Clusterquelle (Kapitel 3).

Es folgen ein theoretischer Überblick der eingesetzten Untersuchungstechniken in Kapitel 4 sowie die Beschreibung der verwendeten Substrate mit präziser Darstellung der Probenpräparation im 5. Kapitel.

Im 6. Kapitel werden die ersten Depositionsexperimente mit massenselektierten Clustern vorgestellt. Sie dienen dazu, den Depositionsprozess besser zu verstehen und einen ersten Eindruck von Clustern auf Oberflächen zu vermitteln.

Bei der Charakterisierung des dünnen MgO-Films auf der Silberoberfläche, der als Träger der deponierten Cluster dient, können einige interessante Beobachtungen gemacht werden. So werden zum Beispiel in Kapitel 7 hochaufgelöste Aufnahmen der MgO-Inseln präsentiert, in denen sogar einzelne Sauerstoff-Fehlstellen identifiziert werden können.

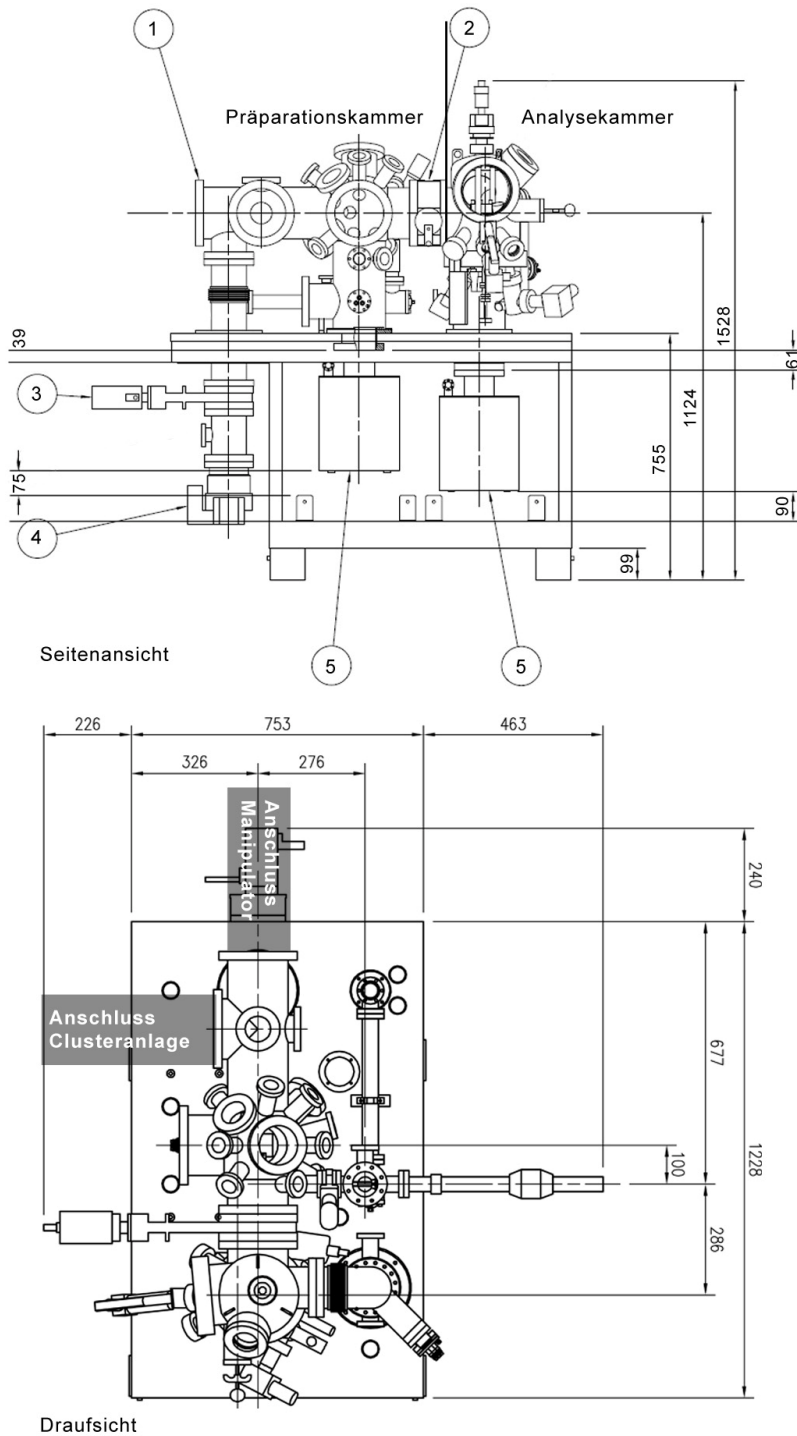
Bei Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigte sich ein unerwartetes Abbildungsphänomen. Der Kontrast der MgO-Inseln ändert sich nach Spitzenwechseln von „ins Silber eingebettet“ zu „auf dem Silber liegend“. In Kapitel 7.5.1 wird ein Modell vorgestellt, dass die Beobachtung an Hand eines Ions am Spitzenende erklärt.



## 2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Die Experimente wurden mit Hilfe der in Abbildung 2-1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein kommerzielles **Ultra**hochvakuum(UHV)-Oberflächenanalyse-System der Firma Omicron [10]. Während der Dissertation wurde eine Clusteranlage aufgebaut, in Betrieb genommen und mit der UHV-Kammer verbunden. Der Aufbau und die Handhabung der Clusteranlage werden in Kapitel 3 ausführlich besprochen.

Die Vakuumapparatur besteht aus zwei Kammern. In der Präparationskammer (Abschnitt 2.2) erfolgt die Deposition der Cluster, die Vorbereitung von Proben sowie Messungen mittels **Auger Elektronen-Spektroskopie** (AES) (Kapitel 4.5). Experimente mit einem variablen Temperatur STM/AFM (Kapitel 4.1) werden hingegen in der Analyse- (Abschnitt 2.3) durchgeführt. Beide Kammern sind durch einen Schieber, der nur zum Proben-Transfer geöffnet wird, getrennt. Durch die Trennung der beiden Kammern wird die Analyse- nicht durch die verschiedenen Präparations- Schritte verunreinigt. Nach vollständigem Ausheizen (Abschnitt 2.1.2) wird ein Basisdruck von  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar in der Analyse- und  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar in der Präparations- erreicht. Nach den verschiedenen Präparations- Schritten bleibt der Druck in der Präparations- für eine gewisse Zeit zehnmal so hoch ( $10^{-9}$  mbar). Nach dem Beschuss der Probe mit Argon- Ionen (Sputtern) erholt sich der Druck innerhalb von 10 bis 15 Minuten. Wird eine heiße Probe längere Zeit einer Sauerstoff- Atmosphäre ausgesetzt, zum Beispiel zur Präparation von MgO- Filmen, kann es bis zu einer Stunde dauern bis der Basisdruck wieder erreicht wird. Entscheidend für die Dauer des Abpumpens der Restgase ist der Präparations- Druck und wie lange die Präparation erfolgt. Die genauen Werte zur Vorbereitung der Proben sind in Kapitel 5 gegeben. Abbildung 2-3 zeigt schematisch den Aufbau des Pumpensystems beider Kammern. In den folgenden Abschnitten wird genauer auf die einzelnen Kammern (2.2 und 2.3) eingegangen und das Pumpkonzept zur Erzeugung des Vakuums (2.1) erläutert.



**Abbildung 2-1 Skizze Vakuumanlage**

Die linke Kammer ist die Präparationskammer, die rechte die Analysekammer. Beide werden durch einen Schieber (2) getrennt. Der Tisch unter den Kammern beherbergt die zwei Ionengetterpumpen (5). Er ist thermisch isoliert und kann mit fest installierten Heizstäben separat ausgeheizt werden. Die Turbopumpe (4) kann mit einem pneumatischen Schieber (3) von der Kammer getrennt werden. Der Manipulator (nicht dargestellt) ist an Position (1) angebracht [10].

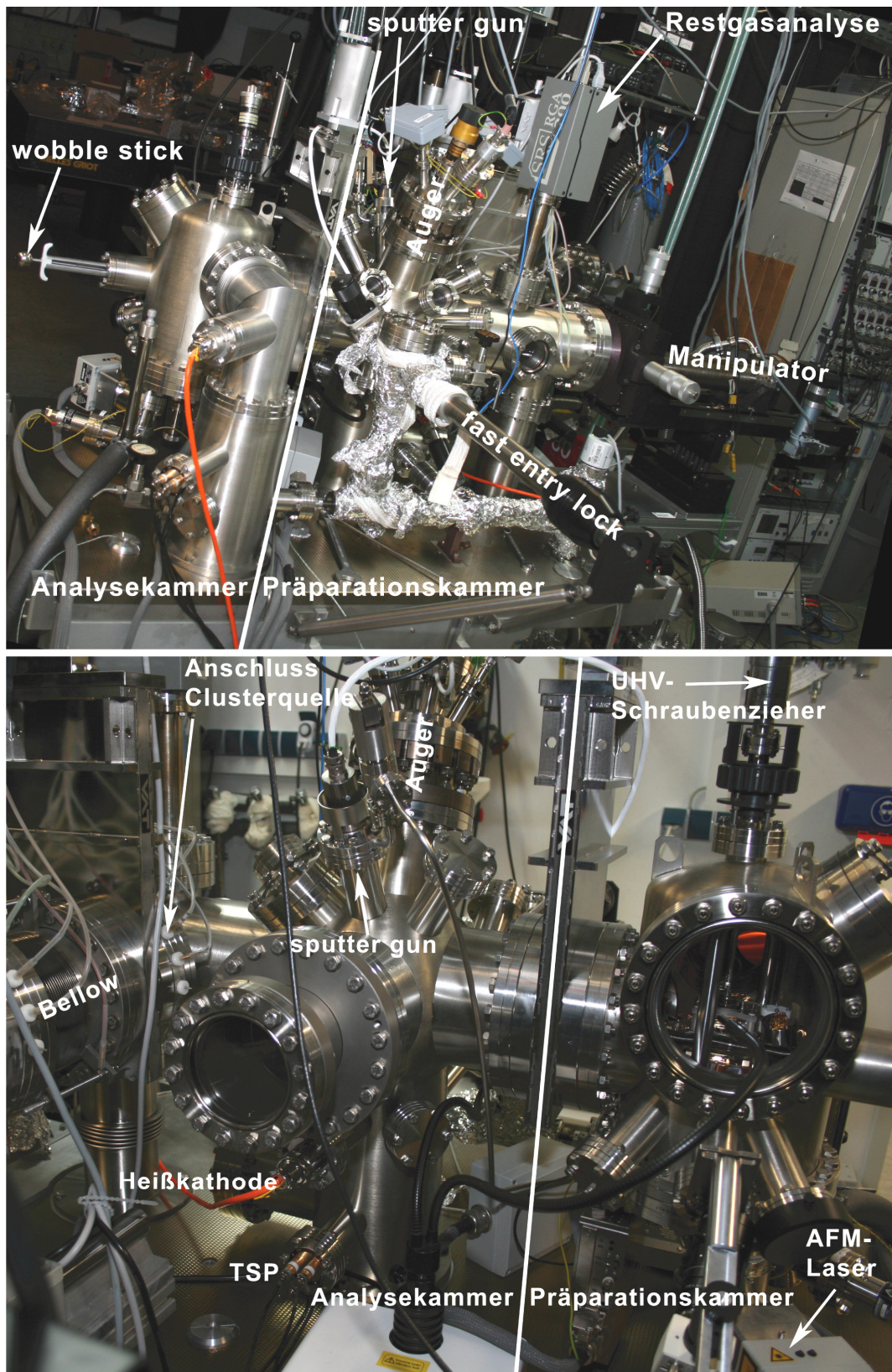


Abbildung 2-2 Photos der Vakuumanlage

## 2.1 Vakuum und Vakuumerzeugung

Dieser Abschnitt gibt einen Einblick in die Erzeugung und Notwendigkeit eines Vakuums für die Oberflächenanalytik. Eine umfassende Darstellung kann in dem Buch „Wutz Handbuch Vakuumtechnik“ gefunden werden [11]. Wie bereits erwähnt, werden die Experimente im **Ultrahoch Vakuum (UHV)** durchgeführt. Die Unterteilung in Vakuumqualitäten unterliegt keinem festen Standard. Im Allgemeinen werden die Abstufungen aus Tabelle 1 genutzt.

Im Laboralltag wird aus historischen Gründen nicht die offizielle SI Einheit für Druck – das Pascal – benutzt, sondern mbar. Beide Einheiten lassen sich einfach umrechnen ( $100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa} = 1 \text{ mbar}$ ).

Druckbereich	Druck [mbar]
Atmosphärendruck	$\sim 10^2$
Grobvakuum	$10^2$ -1
Feinvakuum	$1$ - $10^{-3}$
Hochvakuum (HV)	$10^{-3}$ - $10^{-8}$
Ultrahochvakuum (UHV)	$10^{-9}$ - $10^{-12}$
extrem hohes Vakuum (XHV)	$< 10^{-12}$

Tabelle 1 Einteilung Vakuum

Es gibt viele AFM/STM Systeme, die an der Luft arbeiten. Mit dem hier eingesetzten System können ebenfalls Aufnahmen unter Atmosphärendruck gewonnen werden. Ein genauerer Blick auf das Geschehen an einer Oberfläche zeigt jedoch die großen Vorteile von Untersuchungen im UHV.

Formel (2.1) beschreibt die Anzahl der Atome, die pro Sekunde und Quadratcentimeter auf die Probenoberfläche treffen.

$$R = \frac{dN}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{2,635 \cdot P_{\text{mbar}}}{\sqrt{MT}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $m$  die molekulare Masse in kg,  $M$  die molekulare Masse in [amu]. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Anzahl  $R$  der üblichen Restgasatome bei verschiedenen Drücken.

Unter der Annahme, dass sich auf einem Quadratcentimeter Oberfläche ungefähr  $10^{15}$  Atome befinden, dauert es bei höheren Drücken als UHV wenige Sekunden bis die Probe (bei einem Haftkoeffizienten von 1) kontaminiert. Diese Kontamination versucht man zu vermeiden, da die Restgase mit den untersuchten Objekten auf der Oberfläche reagieren und Messwerte verfälschen können. So ändert sich, durch Oxidation, die mit dem KPFM (Kapitel 4.3) gemessene Austrittsarbeit von Clustern.



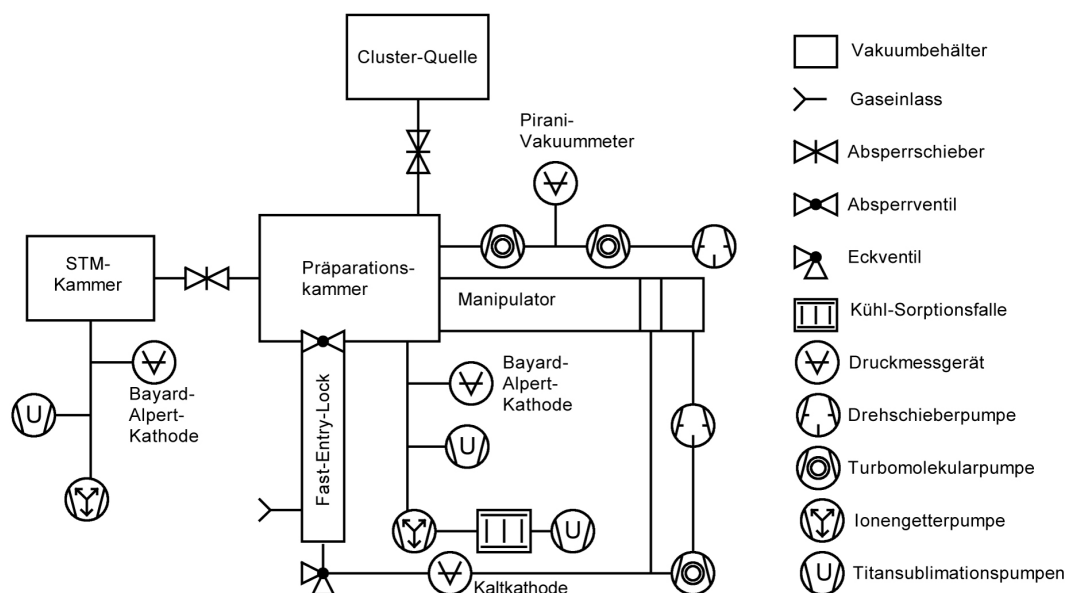
Tabelle 2 zeigt, dass Proben und Messspitzen zwar gut im UHV gelagert werden können, sie aber nach der Reinigung nur für begrenzte Zeit sauber bleiben.

Restgas	M [amu]	R [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] $10^{-6} \text{mbar}$	R [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] $10^{-8} \text{mbar}$	R [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] $10^{-10} \text{mbar}$	R [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] $10^{-11} \text{mbar}$
H <sub>2</sub>	2	$1.1 \cdot 10^{15}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{10}$
H <sub>2</sub> O	18	$3.6 \cdot 10^{14}$	$3.6 \cdot 10^{12}$	$3.6 \cdot 10^{10}$	$3.6 \cdot 10^9$
CO	28	$2.9 \cdot 10^{14}$	$2.9 \cdot 10^{12}$	$2.9 \cdot 10^{10}$	$2.9 \cdot 10^9$
O <sub>2</sub>	32	$2.7 \cdot 10^{14}$	$2.7 \cdot 10^{12}$	$2.7 \cdot 10^{10}$	$2.7 \cdot 10^9$
CO <sub>2</sub>	44	$2.3 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{12}$	$2.3 \cdot 10^{10}$	$2.3 \cdot 10^9$
t für 1 ML Wasser		2,8 Sekunden	4,7 Minuten	7,8 Stunden	3,2 Tage

**Tabelle 2 Anzahl der Atome, die auf eine Probenoberfläche bei 300 K treffen**

Die letzte Zeile gibt die ungefähre Zeit für die Bildung einer Schicht Wasser auf der Probe bei einem Haftkoeffizienten von 1 an.

Grundlegend gibt es zwei Pumptypen, die Vakuum erzeugen bzw. erhalten. Zum einen Gastransferpumpen, die Gas aus der Kammer herausbefördern, zum anderen gasbindende Vakuumpumpen (auch Sorptionspumpen genannt), die Restgasmoleküle zurückhalten, so dass sie sich nicht mehr frei in der Kammer bewegen können. Bei unseren Kammern bedienen wir uns beider Pumpentypen, um von den jeweiligen Vorteilen der Systeme zu profitieren.



**Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der Pumpen der UHV-Anlage**

Das Schema ist dem Kammeraufbau nachempfunden und entspricht der Draufsicht.

Die erste Pumpstufe ist eine Drehschieberpumpe. Sie kann die Kammern bis auf einen Druck von  $10^{-3}$  mbar abpumpen und dient der nächsten Pumpstufe als Vorpumpe. Ihre Funktion ist simpel: Das durch ein Ventil einströmende Gas wird durch einen drehenden Rotor komprimiert und durch das Auslassventil hinausgedrückt.

Die nächste Pumpstufe ist eine Turbomolekularpumpe. Bei ihr drehen sich viele Lagen von spitzwinkelig angeordneten Schaufelrädern, ähnlich einer Turbine, mit sehr hoher Geschwindigkeit. Der Arbeitsbereich der Turbopumpe fängt erst im Feinvakuum an, da sie sich bei höherem Druck durch Reibung zu sehr erwärmen würde. Das Funktionsprinzip ist nicht mit einer normalen Pumpe zu verwechseln. Da eine Turbopumpe bei tiefem Druck arbeitet, hat das Gas keine viskosen Eigenschaften mehr. Ist die freie Weglänge der Teilchen viel größer als die Abmessungen der Kammer, so hat das Gas molekulare Eigenschaften. Das bedeutet, dass es keine Vorzugsrichtung mehr gibt. Die Geschwindigkeit aller Gasmoleküle entspricht nicht mehr einer makroskopischen Strömungsrichtung. Durch Reflexion oder Desorption von den Kammerwänden können Teilchen jede mögliche Richtung erhalten.

Die Turbopumpe überträgt einen Impuls auf die Restgasteilchen mit ihren schnell drehenden Rotorblättern und gibt ihnen damit eine Vorzugsrichtung aus der Kammer heraus. Da das Pumpprinzip auf diesem Impulsübertrag beruht, werden schwerere Moleküle besser gepumpt als leichte. Für die Funktionsweise ist es notwendig, dass die Umfangsgeschwindigkeit der Rotorblätter in der Größenordnung der mittleren thermischen Geschwindigkeit ( $1,5 k_B T$ ) der abzupumpenden Gasmoleküle entspricht. Deshalb können Turbopumpen mit einem großen Rotordurchmesser langsamer laufen als kleinere Turbopumpen. Die äußere Bahngeschwindigkeit eines Rotorblattes in einer Turbopumpe liegt bei  $\sim 1000$  m/s. Gasteilchen haben bei Raumtemperatur eine mittlere Geschwindigkeit von  $\sim 500$  m/s. Die höhere Geschwindigkeit der Pumpe ist nötig, damit ein größerer Anteil der Rotorfläche eine Pumpwirkung hat.

Die hier verwendete Vakuumanlage hat eine Besonderheit: Die Turbopumpe, die die Präparationskammer pumpt, hat eine weitere Turbopumpe als Vorpumpe (Abbildung 2-3). Dadurch wird die Saugleistung sowie das Rückhaltevermögen der Pumpe erhöht, denn prinzipbedingt ist eine Turbopumpe nie hundertprozentig gasdicht.

Wird durch die Turbopumpen der Hochvakuumbereich erreicht, können Sorptionspumpen hinzugeschaltet werden. Die an der Anlage angebrachten **Ionengetter Pumpen** (IGP, Ionenzerstäuberpumpen) werden ab einem Druck von  $10^{-6}$  mbar benutzt. Da sie kein Gas aus der Kammer befördern, ist es von Vorteil, die Turbopumpe länger ohne die IGP's pumpen zu lassen und sie erst bei tieferem Druck anzustellen.

Die IGPs ionisieren die Restgasmoleküle mit einer Hochspannungsentladung von 7 kV. Die entstehenden Elektronen werden mit einem starken Magnetfeld auf einer Kreisbahn gelenkt. Sie ionisieren durch Stöße weitere Restgasteilchen. Diese ionisierten Moleküle werden, wegen ihrer größeren Masse, weniger durch das Magnetfeld beeinflusst und direkt durch die Hochspannung in die Kathode geschossen. Sie dringen in das Gettermaterial (meist Titan) ein und werden implantiert (Physisorption). Beim Auftreffen schlagen die Ionen einzelne oder mehrere Titanatome heraus. Das Material setzt sich ab und bildet einen reaktiven Getterfilm, der Restgase chemisch binden kann.

Edelgase lassen sich nur schwer ionisieren und reagieren schlecht mit Titan. Die Pumpwirkung auf Edelgase ist nicht nur sehr gering, eine Edelgasschicht auf dem Gettermaterial der Pumpe verschlechtert auch die Pumpwirkung von anderen Gasen über einen langen Zeitraum. Daher werden die IGPs beim Sputtern mit Argon, bei der Clusterdeposition (hoher He-Anteil im Restgas) und allen Arbeiten mit hohem Druck ausgeschaltet<sup>a</sup>. Zu Beachten ist noch, dass durch die kreisenden Elektronen und den Getterfilm die IGPs auch nach dem Ausschalten einige Minuten weiterpumpen.

Das als Gettermaterial eingesetzte Titan ist sehr reaktiv. Es verträgt eine lange Lagerung an der Luft nicht ohne Leistungseinbußen. Besonders Wasserstoff lagert sich am Titan an und kann nur schwer entfernt werden. Des Weiteren bildet sich eine stabile Titandioxidschicht auf der Titanoberfläche. Für die längere Lagerung sollte die Pumpe mit einem Ventil versehen und abgepumpt werden. Nach langer Lagerung kann das Titan einer IGP regeneriert werden. Zuerst kann durch das Einlassen von Edelgasen, während des IGP Betriebs, die Oberfläche des Titans sich selbst sputtern, danach wird die Pumpe (im Idealfall ohne Magnete) bei sehr hohen Temperaturen (~250-350°C) im Vakuum ausgeheizt. Vor solch riskanten Prozeduren empfiehlt sich der Kontakt mit dem Hersteller, der genaue Parameter für das entsprechende Gerät nennen kann.

Der vierte Pumpentypus, der an der Kammer gefunden werden kann, ist die **Titansublimationspumpe (TSP)**. Die drei TSPs in der Kammer sind auch Sorbtionspumpen, die durch das Verdampfen von Titan, Moleküle auf der Kammerwand unter einer Titanschicht begraben. Das frische, reaktive Titan bindet besonders gut Wasserstoffmoleküle und andere Restgase durch Chemisorption. Dieses Pumpprinzip funktioniert mit angemessenem Titanverbrauch erst bei tiefem Druck gut. Die Titanpumpen sind in der Präparationskammer auf Intervallbetrieb eingestellt (alle 8 h). In der Analysekammer werden sie nur selten bei Bedarf aktiviert. Vor dem Titanverdampfen wird erst die Schicht Adsorbate, die sich über die Zeit an den Titanstäben gesammelt hat, evaporiert. Die so entstandenen Restgase erhöhen kurzzeitig den Druck und könnten die gelagerten Proben in der Analysekammer verunreinigen.

---

<sup>a</sup> Idealerweise sollten Ionengetterpumpen nicht ausgeschaltet werden, sondern durch einen Schieber, falls vorhanden, von der Kammer getrennt werden.

### 2.1.1 Restgasanalyse

Obwohl der Gesamtdruck einer Vakuumanlage ein gutes Indiz für ihre Sauberkeit ist, liefert erst ein Restgasspektrum detaillierte Informationen über das Vakuum. Mit dem RGA 200 (Stanford Research Systems), das an der Präparationskammer angebracht wurde, werden Restgasteilchen ionisiert und mit einem Quadrupolmassenselektor detektiert. Als Ergebnis liefert das Gerät ein Spektrum, das Ausschläge zeigt, die proportional zu den Partialdrücken der auf der Abszisse (X-Achse) aufgetragenen Atommassen sind. Mit den Spektren können auch minimale Verschmutzungen oder Lecks in den Kammern entdeckt werden. Eine nicht oder nur schlecht ausgeheizte Kammer zeigt einen deutlichen Wasserpeak [18 amu]. Ein erhöhter Ausschlag bei der Masse von Stickstoff [14 amu] und Sauerstoff [32 amu] weist auf ein kleines Leck hin. Ist der Ausschlag bei 28 amu jedoch ähnlich hoch wie der von CO<sub>2</sub>, so handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Kohlenmonoxid und nicht um Stickstoff. Die Bruchstücke von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen [ab ca. 41 amu], die durch die Ionisierung entstehen, weisen auf Kontamination mit Ölen<sup>a</sup> oder Fetten hin.

Das Restgasanalysegerät kann auch zur gezielten Heliumlecksuche genutzt werden. In diesem Modus wird der Quadrupol nur auf die Masse von Helium eingestellt und liefert so schneller Werte. Von außen wird ein Heliumschlauch mit feiner Spitze an die Stellen gehalten, die ein Leck haben könnten (Dichtungen, Fenster, Schweißnähte etc.). Üblicherweise wird der Heliumlecktest vor dem Ausheizen der Kammer durchgeführt.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die auftretende Restgasfragmente, die in der Vakuumanlage gefunden werden können. Es folgen zwei Restgasspektren der Präparationskammer, vor und nach dem Ausheizen (Abbildung 2-4, Abbildung 2-5).

---

<sup>a</sup> Im schlimmsten Fall wurde Öl aus den Vakuumpumpen in die Kammer gezogen. Daher ist es sehr wichtig, eine Vakuumanlage nicht im Vakuum zu lassen solange abgeschaltete, ölgeschmierte Pumpen angeschlossen sind.

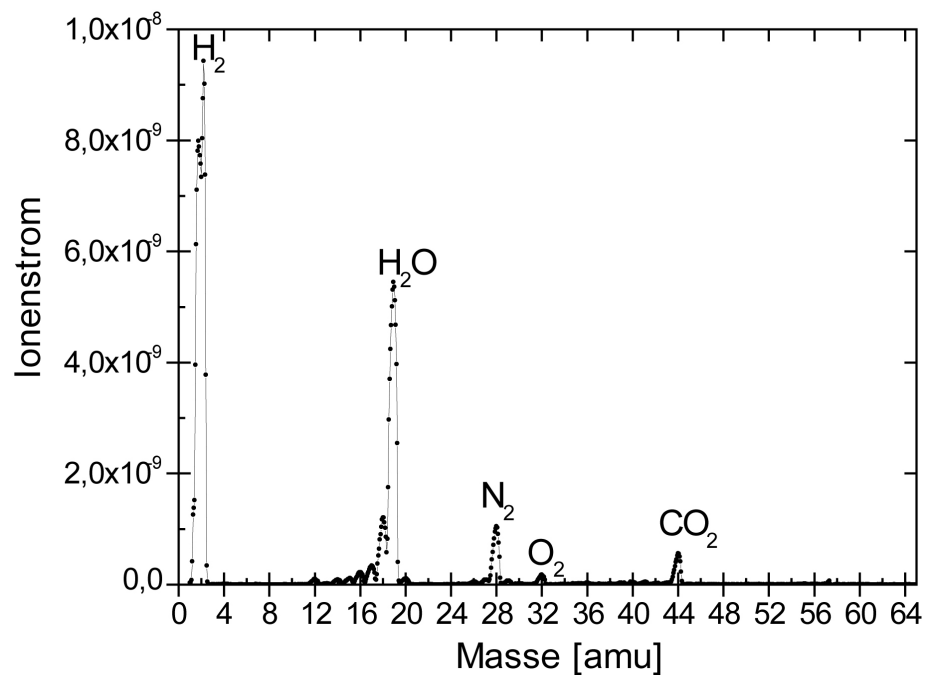


Abbildung 2-4 Restgasanalyse der Präparationskammer bei  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar

Der hohe Wasserpeak deutet auf eine nicht oder schlecht ausgeheizte Kammer hin.  
Der Stickstoff- und Sauerstoffpeak weisen auf ein Leck hin.

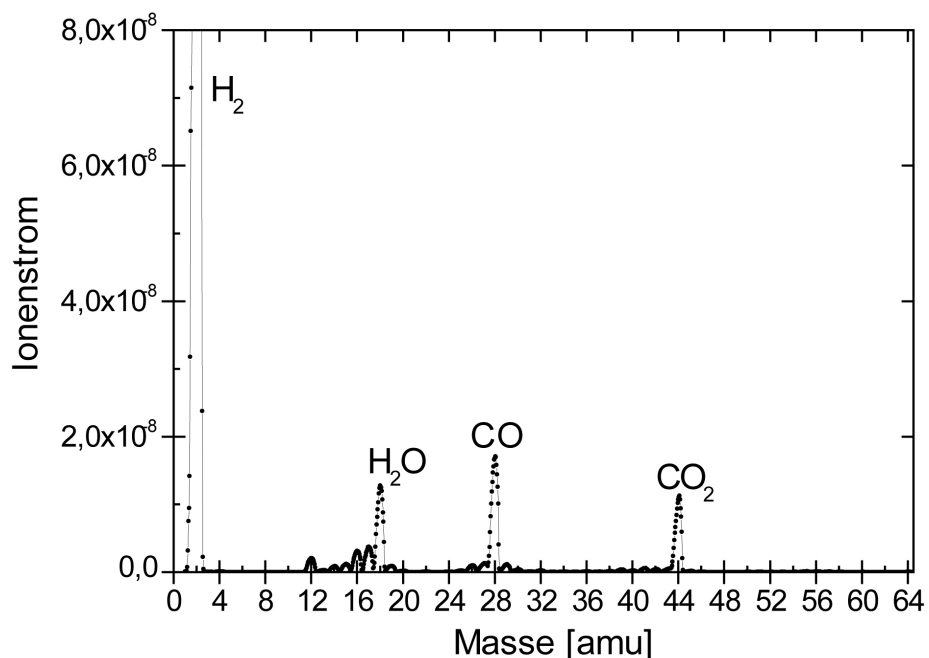


Abbildung 2-5 Restgasanalyse der Präparationskammer bei  $1,2 \cdot 10^{-9}$  mbar

Dieses Spektrum wurde in einer ausgeheizten Kammer aufgenommen. Um die Ausschläge deutlich zu erkennen, wurde es vergrößert. Der Wasserpeak ist viel kleiner als beim Spektrum von der unausgeheizten Kammer. Da beide Aufnahmen mit unterschiedlichen Parametern aufgenommen wurden, sind die absoluten Werte des Ionenstroms nicht vergleichbar. Der Peak bei 28 amu ist zum größten Teil CO.

Masse [amu]	Fragment	Masse [amu]	Fragment
1	H <sup>+</sup>	28	N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup>
2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
4	He <sup>+</sup>	30	NO <sup>+</sup>
6	C <sup>++</sup>	31	CF <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>
7	N <sup>++</sup>	32	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , S <sup>+</sup>
8	O <sup>++</sup>	34	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>
12	C <sup>++</sup>	35	Cl <sup>+</sup>
13	CH <sup>*</sup>	36	HCl <sup>+</sup>
14	N <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>++</sup>	40	Ar <sup>+</sup>
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NH <sup>+</sup>	41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
16	O <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
17	OH <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>
19	F <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	46	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
20	HF <sup>+</sup> , Ar <sup>++</sup>	48	SO <sup>+</sup>
22	CO <sub>2</sub> <sup>++</sup>	50	CF <sup>+</sup>
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	58	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>

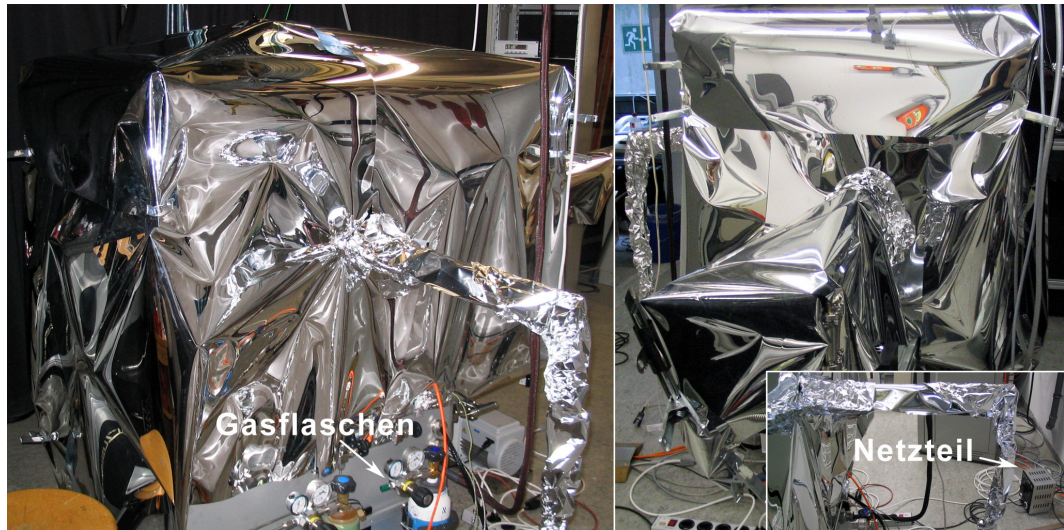
Tabelle 3 Übersicht Auftretende Fragmente bei der Restgasanalyse

### 2.1.2 Ausheizen

Auch nach einer unendlichen Pumpzeit herrscht in einer Vakuumkammer noch weiterhin ein geringer Druck. Dieser Druck ist das Gleichgewicht von Ausgasungen aus dem Kammermaterial, keinem hundertprozentigen Rückhaltevermögen der Pumpen, Mikrolecks in Dichtungen oder Schweißnähten und dem Saugvermögen der verwendeten Pumpen. Dieses Gleichgewicht wird nur durch monatelanges pumpen erreicht. Durch das Öffnen der Kammer bildet sich aus der Luftfeuchtigkeit ein Wasserfilm an der Kammerwand, der nur langsam desorbiert und so nur langsam wieder abgepumpt werden kann. Um die Pumpzeit zu reduzieren, muss der Dampfdruck des Wassers erhöht und das Kammermaterial zum schnelleren Ausgasen gebracht werden.

Dazu wird um die gesamte Kammer ein Zelt aus Isolierfolie gespannt und der Innenraum des Zeltes erhitzt. Vor dem so genannten Ausheizen (*bake out*) müssen alle hitzeempfindlichen Teile (meist Kabel und Elektronik) abgenommen und schwarze Elemente mit Alufolie bedeckt werden. Die maximale Temperatur wird von den angebauten Geräten bestimmt. Der empfindliche Aufbau des STM verträgt

keine Temperaturen über 160°C. Alle Kammerteile sollten ähnliche Temperaturen haben, damit sich desorbierte Gase nicht wieder an kühleren Stellen absetzen.



**Abbildung 2-6 Anlage während des Ausheizens**

Unter dem Zelt wird die gesamte UHV-Anlage auf ca 160°C erhitzt. Die Gasflaschen und die Turbopumpen dürfen nicht mit unter das Zelt, da sie die hohen Temperaturen nicht vertragen. Teile, die aus dem Zelt herausragen, werden separat mit Heizbändern geheizt. Die Leistung der Bänder kann durch die Netzteile geregelt werden.

Die Teile, die wegen ihrer Größe aus dem Zelt ragen (zum Beispiel Manipulator, *fast entry lock*) werden separat geheizt. Dazu werden sie sorgfältig mit Alufolie umwickelt, mit einem Heizband versehen und wiederum mit Alufolie umwickelt. Die Alufolie dient zur schnelleren und gleichmäßigeren Verteilung der Wärme. Der Edelstahl, aus dem die Kammer besteht, ist – obwohl ein Metall – ein schlechter Wärmeleiter.

Das Ausheizen dauert insgesamt vier Tage. Um das Titan der IGP's zu regenerieren, wird der untere Teil der Kammer mit Heizstäben separat hochgeheizt. Dieser Teil ist besonders gut isoliert. Die Temperatur liegt dort bei über 200°C. Am dritten Tag werden die IGP's nach leichtem Abkühlen hinzugeschaltet. Sie waren zuvor nicht mit ihren Steuergeräten verbunden, da ihre Kabel die hohen Temperaturen nicht vertragen. Während des Ausheizens pumpen die Turbopumpen und die TSP's. Bei den meisten der empfindlichen Messgeräte gibt es Hinweise in der Anleitung zum Vorgehen beim *bake out*, die eingehalten werden müssen. Besonders beim STM muss die gesamte Vorverstärkerelektronik abmontiert und alle Anschlüsse mit Kurzschlusssteckern versehen werden [18].

Während der ganzen Prozedur wird der Druck protokolliert. Durch den Vergleich mit vorherigen Messungen kann abgeschätzt werden, ob sich mit dem vorherrschenden Druck bei entsprechender Temperatur, nach dem Abkühlen der gewünschte Enddruck einstellt. Solange die Kammer warm ist, werden bei einigen Geräten (Heißkathoden, Restgasanalyse, AES) die Filamente, meist mit einem

speziellen Programm, ausgegast. Dabei werden die Filamente hoch erhitzt, damit mögliche Adsorbate, die sich während des Ausheizens abgelagert haben, desorbieren. Das Abkühlen der Anlage dauert ungefähr 8 Stunden. Der Enddruck wird frühestens einen Tag später erreicht.

## 2.2 Präparationskammer

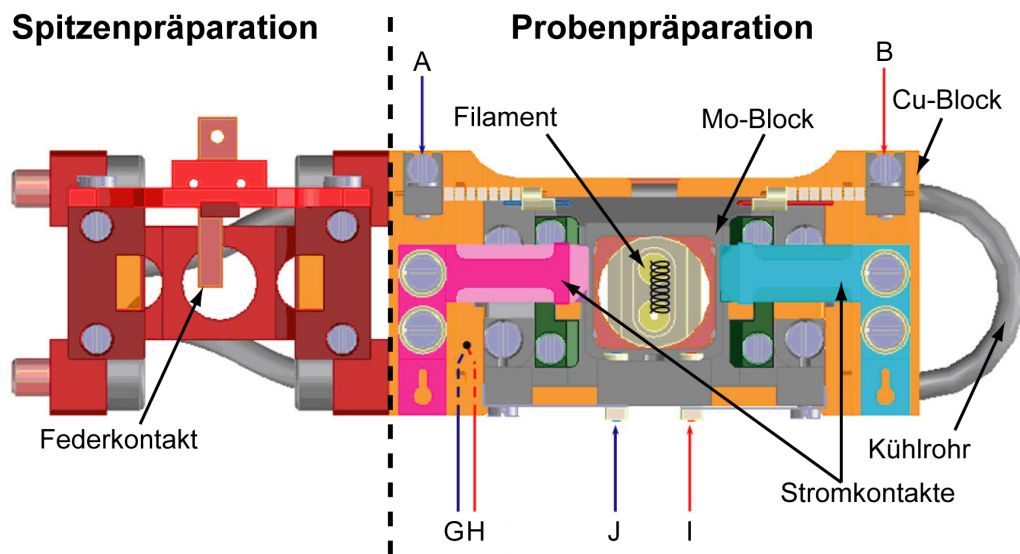
In diesem Teil der Vakuumanlage können alle notwendigen Techniken zur Präparation von Probenoberflächen genutzt werden. Mit einer „*sputter gun*“ können durch hoch energetische Argonionen, die Substratoberflächen von Adsorbaten gereinigt oder STM-Spitzen von ihren Oxidschichten befreit werden. Nach dem Argonbeschuss können die Proben zum Ausheilen der Oberflächen direkt im Manipulator (Abschnitt 2.2.1) geheizt werden. Zur Restgasanalyse (Abschnitt 2.1.1) des Vakuums wurde ein Quadrupolmassenselektor (RGA 200) an der Kammer angebracht. Das Gerät ist dafür vorgesehen, in Zukunft auch TPD-Messungen (**T**emperature **P**rogrammed **D**esorption) durchzuführen. Des Weiteren befindet sich ein Auger Elektronen-Spektrometer (Kapitel 4.5) in der Kammer zur Identifizierung von Oberflächenzusammensetzungen. Mit einer Schleuse - dem so genannten *fast entry lock* - können, ohne größere Beeinträchtigungen des Vakuums, Proben in die Kammer oder heraus befördert werden. Das *fast entry lock* wird von einer kleinen Turbopumpe separat gepumpt (Abbildung 2-3).

### 2.2.1 Manipulator und Probenhalter

Ein Vorteil der Anlage, im Vergleich zu einem Standard Omicron UHV System, ist der von der Firma Dodecon [12] neu entwickelte Manipulator. Die Besonderheit liegt in der Verwendung eines Molybdänblocks (Mo) zur Probenaufnahme. Dieser Mo-Block ermöglicht das gefahrlose Heizen der Proben über einen kurzen Zeitraum ohne aufwendiges Gegenkühlen. Bei längeren Heizzyklen, wie bei der Präparation des Silberkristalls muss dennoch gegengekühlt werden (Abbildung 2-8 c; Abbildung 5-5 Temperaturverlauf der Silber-Ausheilprozedur; S. 96). So wird einerseits ein Ausgasen des gesamten, erwärmten Materials und andererseits ein Verformen von hitzeunempfindlichem Materialien am Manipulatorkopf verhindert. Ein Beispiel dafür sind die Kupfer-Beryllium-Federn, die bei hohen Temperaturen ihre Federkraft einbüßen.

Beim Aufbau der Anlage fiel die Wahl auf diese Version des Manipulators, um Molybdän als Probensubstrat zu präparieren. Die erste Version des Heizers erreichte nicht die nötigen Temperaturen (Tabelle 7; S. 97). Es wurde versucht, mit maximaler Heizleistung die Oberfläche des Mo-Kristalls zu glätten. Nach den langen Heizperioden verzogen sich die Stromfedern und auch die Thermolemente fanden oft keinen Kontakt mehr.





**Abbildung 2-7 Manipulatorkopf**

Abgebildet ist der Mo-Block (grau) mit der Glühwendel der Elektronenstoßheizung. Eingezeichnet sind die Thermoelemente. Links ist der Bereich zur Spitzenpräparation (*sample preparation stage*) zu erkennen [1].

A, B: Kontakte für doppelstöckige Proben

J, I: Kontakte für Standardplatte

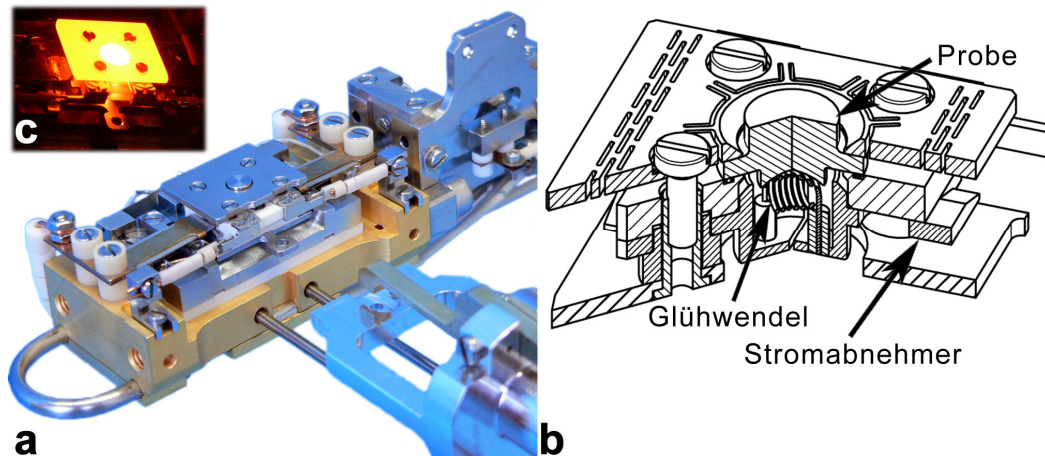
G, H: Thermoelement des Kupferblocks

Im Zusammenspiel mit den doppelstöckigen Probenhaltern der Firma Dodecon wird die Temperatur mit Hilfe von einem Typ K-Thermoelement direkt an der Probe gemessen. Ein zweites Thermoelement ermittelt die Temperatur der Standard Omicron Probenplatten und ein weiteres liefert den Wert des Manipulatorkopfes zur Kontrolle beim Heizen oder Gegenkühlen (Abbildung 2-7).

Bei dem doppelstöckigen Probenhalter erfolgt das Erwärmen der Proben über integrierte Heizsysteme. Die erforderliche elektrische Leistung erhalten die Probenhalter über seitlich angebrachte Flügel, die beim Einführen des Probenhalters in den Manipulator automatisch kontaktiert werden. Die eingesetzte, integrierte Elektronenstoßheizung hat den Vorteil des minimalen Abstands zwischen Probe und Filament. Sie wird für hohe Präparationstemperaturen bis ca. 1000°C benutzt. Inzwischen gibt es eine neuere Version des Probenhalters mit integrierter Elektronenstoßheizung, in der die keramischen Isolatoren gegen Saphir ausgetauscht wurden. Die neue Konstruktion erlaubt Probentemperaturen bis ~1250°C (Abbildung 2-8). Sie wird in Zukunft für die Präparation von Ruthenium und bei der darauf folgenden Deposition von Ceroxid genutzt. Für Materialien, die niedrigere Präparationstemperaturen benötigen (zum Beispiel Silber), gibt es einen Probenhalter mit integrierter Widerstandsheizung, die einfacher zu handhaben ist als die Elektronenstoßheizung.

Die Proben für die doppelstöckigen Probenhalter müssen eine hutartige Form haben. Sie werden gleichmäßig vom obersten Blech des Probenhalters festgedrückt. Dadurch

erhofft man sich, Verspannungen im Kristall durch das Heizen zu minimieren. Beim Einsetzen von Proben ist darauf zu achten, dass der Abstand der oberen Probenhalter-Platte zu den Stromabnehmern innerhalb der Omicron Spezifikationen (3-0,1 mm) liegt. Ein falscher Abstand führt dazu, dass die Abnehmer die Kontaktfedern im STM verbiegen [18].



**Abbildung 2-8 Manipulator und doppelstöckiger Probenhalter**

- (a) Photo des Manipulatorkopfs und des *fast entry lock*-Greifers. Zu erkennen sind die Stromkontakte, die auf den Stromabnehmer drücken. Der vergoldete Cu-Block ist vom Mo-Block getrennt. Vergleiche auch mit Abbildung 2-7.
- (b) Risszeichnung des Probenhalters [ ]
- (c) neues Design des Probenhalters bei seiner Maximaltemperatur von ca. 1250°C [ ]

Die Standard-Probenplatten werden über eine im Manipulatorkopf angebrachte Elektronenstoßheizung erhitzt. Sie werden zum Beispiel für die HOPG Proben verwendet (Abbildung 5-2, S. 93). Die sich nun im Betrieb befindliche, verbesserte Version ermöglicht laut Anbieter das Erhitzen von Proben auf 1950°C innerhalb einer Minute.

Der gesamte Probenkopf kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, nicht nur zum Gegenkühlen beim Heizen, sondern auch um die Probe zu kühlen. Beim Kühlen mit konstantem Fluss wird als tiefste Temperatur -170°C erreicht. Zur kontrollierten Adsorption von Gasen oder zur Deposition von Clustern bei bestimmten Temperaturen kann auch durch automatisches Gegenheizen eine höhere Temperatur eingestellt werden.

Hinter dem Probenkopf ist am Manipulator noch ein weiterer Halter angebracht, die *tip preparation stage*. Sie dient vorwiegend zum Sputtern eingeschleuster STM Spitzen. In dem Halter wird die Spitze über ein Federblech kontaktiert. So kann sie während des Sputterns geerdet und der recht kleine Sputterstrom (-0,1µA) kann

verfolgt werden. Die genaue Vorgehensweise zur Präparation der Spitzen wird in Kapitel 4.4.2 beschrieben.

### 2.2.2 Magnesiumverdampfer

In diesem Abschnitt werden Aufbau und technische Details des Mg-Verdampfers besprochen. Die Parameter für den Betrieb des Verdampfers sind im Kapitel 5.3.1 zu finden.

Der für die Experimente mit MgO-Filmen benutzte Mg-Verdampfer ist für die Anlage neu entwickelt worden. Als Referenz diente das Design von älteren Verdampfern der Arbeitsgruppe. Eine handgewickelte Spule aus Tantaldraht ( $\varnothing$  0,4 mm; Reinheit: 99,9 %; Härte: gegläht; Goodfellow GmbH) bildet die Grundlage des Verdampfers. Sie dient einerseits als Heizelement und andererseits als Halter für das stark zusammengefaltete Mg-Band (Abbildung 2-10).

Um die Präparationskammer vor ungewollter Bedeckung zu schützen, wird die Spule durch ein Schild abgedeckt. Durch eine UHV-Drehdurchführung kann ein Verschluss (*shutter*) vor die Auslassöffnung des Schildes gedreht werden. Er ermöglicht die exakte Regelung der Bedampfungsdauer. Der Verdampfungsschild, ihre Halter und der Shutter sind bei dieser Konstruktion mit Masse verbunden. Das Filament wird durch separate mit Keramikperlen isolierte Kupferleitungen kontaktiert. So werden, im Falle eines Kontakts mit der Kammerwand, Kurzschlüsse vermieden.

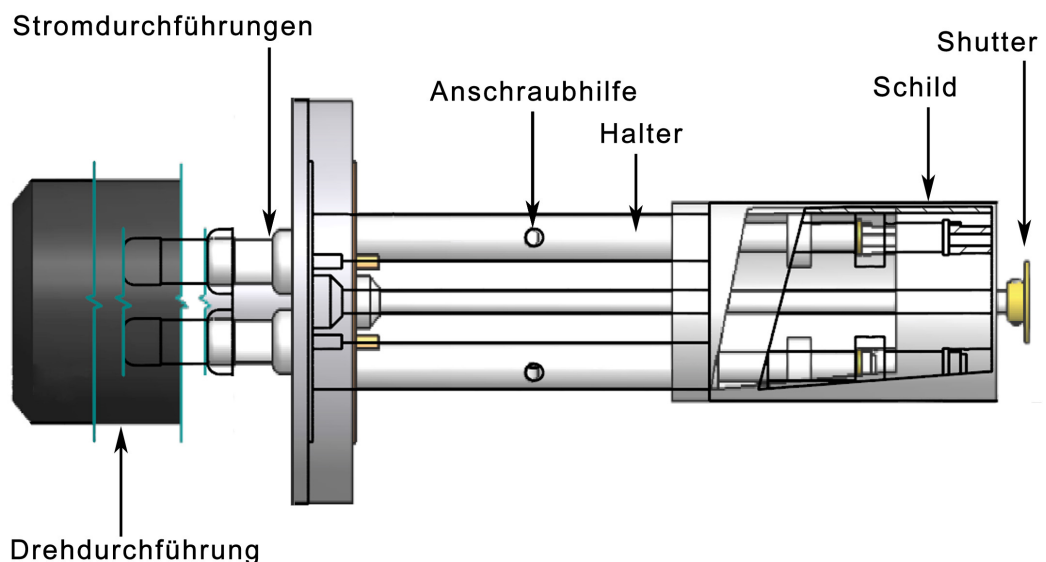
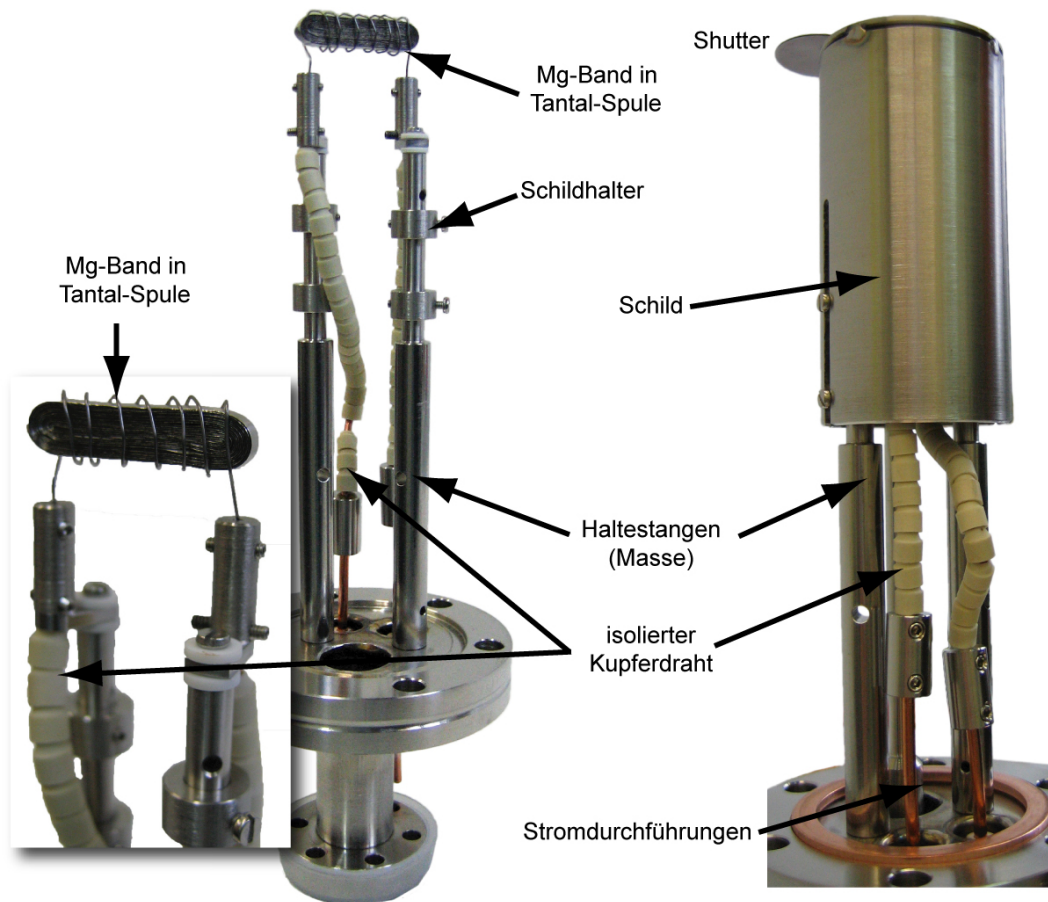


Abbildung 2-9 Risszeichnung des Magnesium-Verdampfers

Schild und *shutter* schützen die Kammer vor ungewollter Verschmutzung. Die Halterstangen liegen auf Masse. Mit Hilfe von zwei Ringen wird der Schild befestigt. Die Löcher in den Stangen vereinfachen den Einbau. Der gesamte Aufbau wurde auf einem NW35CF Flansch realisiert.



**Abbildung 2-10 Magnesium-Verdampfer mit und ohne Schild**

Die Tantalspule mit dem Magnesiumstreifen ist im oberen Bereich sichtbar. Die Zuleitungen sind mit Keramikperlen isoliert. Die Ringe mit den Schrauben dienen zur Befestigung des Schilds.

Vor der Bestückung der Spule mit dem Mg-Band (Dicke: 0,15-0,30 mm; Breite: 3 mm; Reinheit: 99,5 %; Hersteller: Merk) muss dieses gründlich von der Oxidschicht befreit werden bis der typisch metallische Glanz sichtbar wird. Nach dem mechanischen Abrieb der Oxidschicht mit Steinwolle oder feinem Schleifpapier per Hand muss das Magnesium noch UHV-tauglich (zum Beispiel mit Isopropanol) gereinigt werden.

Die Spule wird vorher per Hand aus 0,4 mm dicken Tantaldraht gewickelt. Sie besteht aus 7 Windungen. In die fertige Spule wird das saubere und gefaltete Magnesium geschoben. Um das Magnesium zu halten, wird die Spule an das Paket gedrückt. Die Drahtenden können nun in die Halter eingeschraubt werden.

Die erste Version des Mg-Verdampfers bestand nur aus der Tantalspule und einem kleinen Schild. Der Schild befand sich aber nicht auf Masse, sondern war an einer der Stromdurchführung befestigt. So kam es zu Kurzschlüssen, wenn der Schild die

Kammer berührte. Da dies im Betrieb regelmäßig passierte, wurde das Isolationsproblem der Hauptgrund für die Neukonzeption.

Der regelbare Verschluss und die verbesserte elektrische Isolation sind die wichtigsten Verbesserungen der neuen Konstruktion. Nach längerer Benutzung zeigte auch die jetzige Form des Verdampfers gravierende Nachteile. So ist der Widerstand der Tantalspule, durch temperaturabhängige Kontaktänderungen mit dem Mg-Kern, stark instabil. Bei einem konstanten Stromfluss durch die Spule, kann oft eine schwankende Spannung beobachtet werden. Bis zum Beginn der Verdampfung muss in einem solchen Fall abgewartet werden, bis sich ein konstantes Strom-/Spannungs-Verhältnis bildet, die Heizleistung also stabil ist. Obwohl das Verhalten des Verdampfers während der ersten 10 Betriebstunden unberechenbarer war als im jetzigen Regelbetrieb, kommen die Spannungsänderungen zu häufig vor, als dass eine gut reproduzierbare Filmproduktion gewährleistet sei. Auch konnte eine Änderung der MgO-Bedeckung mit dem STM beobachtet werden, obwohl gleiche Parameter zur Bedampfung gewählt wurden.

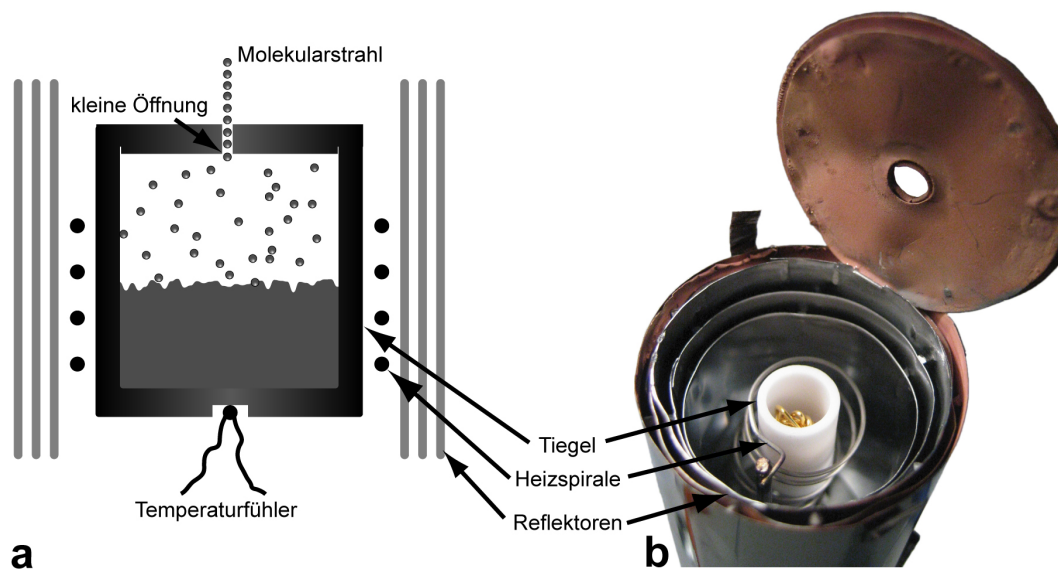
Es gibt zwei unterschiedliche Ansätze um die Probleme zu beheben. Eine Verbesserung wäre, das Heizelement und die Mg-Halterung zu trennen. Die Heizung soll dann über kommerziell erhältliche, definierte Filamente erfolgen. Das hat auch den Vorteil, dass alle Nutzer des Designs ähnliche Strom-/Spannungs-Werte hätten. Die andere Möglichkeit wäre der komplette Wechsel des Verdampfungskonzepts hin zu einer Knudsen-Zelle [13,14]. Sie liefert stabile, reproduzierbare Flüsse. In dem von außen geheizten Tiegel ist das Material in einem übersättigten Zustand. Durch eine kleine Öffnung im Deckel kann Material entweichen. Ist die Öffnung im Verhältnis zu der Oberfläche des Tiegels klein, kann sie vernachlässigt werden. Sie stört das System nicht und es kann als geschlossen betrachtet werden. In dieser Annahme bestimmt die Temperatur des Tiegels direkt den Dampfdruck des Systems. Über den Druck und den Durchmesser der Öffnung kann der Materialfluss bestimmt werden. Somit hängt der Fluss nur von der Temperatur des Tiegels ab und kann darüber genau reguliert werden. Typische Flüsse einer Knudsen-Zelle liegen zwischen  $1 \cdot 10^{11}$  Atome/(s cm<sup>2</sup>) und  $5 \cdot 10^{13}$  Atome/(s cm<sup>2</sup>).

Da die Flüsse sensibel von der Tiegeltemperatur abhängen, ist für einen homogenen Molekularstrahl eine stabile und gleichmäßige Temperaturverteilung wichtig. Das Heizfilament berührt den Tiegel nicht, damit die Energie nur durch Wärmestrahlung übertragen wird. Die um die Heizspirale angebrachten Reflektoren sorgen für eine gleichmäßige Verteilung. Sie bestehen aus mehreren Lagen, die sich nicht berühren. So wird die Knudsen-Zelle thermisch von der restlichen Kammer isoliert. In Abbildung 2-11 wird der Aufbau einer Knudsen-Zelle skizziert.

Weitere Experimente zum besseren Verständnis und zur einfacheren Deposition von MgO werden mit einem kommerziellen Elektronenstoßverdampfer mit integriertem

Flussmonitor vorbereitet. In ihm sollen direkt MgO-Einkristalle verdampft werden. Diese Technik wird zum Beispiel bei der Herstellung für dünne MgO-Schichten bei Sensoren mit dem *giant magnetoresistance effect* benutzt [15].

Die verwendeten Parameter zur Erzeugung der MgO-Filme und das Vorgehen zu der Kalibrierung des Verdampfers finden sich im Kapitel 5.3.1: „Präparation von dünnen Magnesiumoxidfilmen“.



**Abbildung 2-11 Knudsen-Zelle**

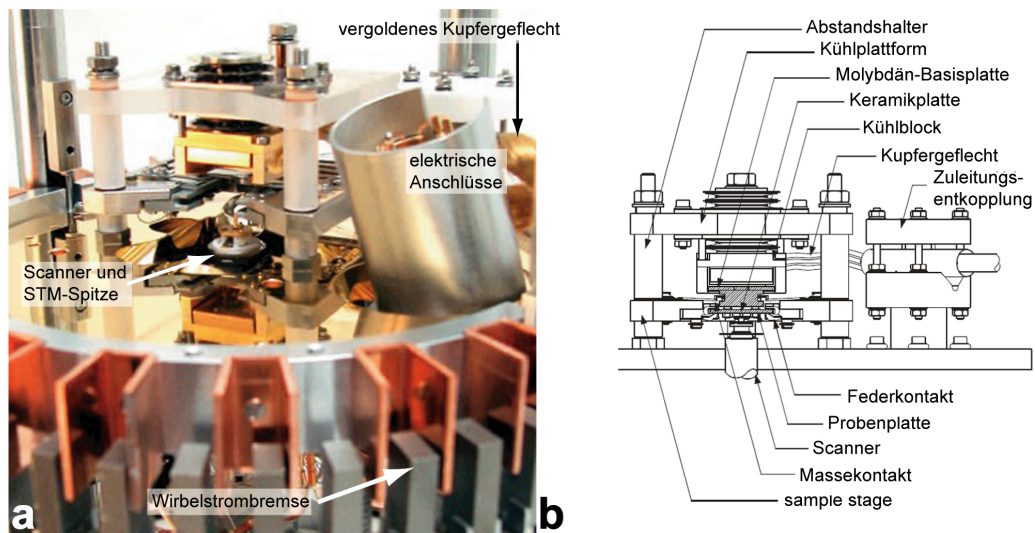
- (a) Durch die nur kleine Öffnung im Deckel des Tiegels, verhält sich das thermodynamische System als wäre die Zelle geschlossen. Dadurch wird ein Gleichgewicht zwischen Kondensat und Gasphase erreicht. Durch die Öffnung entweicht ein gleichmäßiger Molekularstrahl, dessen Fluss nur noch von der Temperatur des Tiegels abhängt. Die Reflektoren ermöglichen eine gleichmäßige Temperaturverteilung. Der Tiegel wird nur über die Wärmestrahlung der Heizspiralen erwärmt.
- (b) Photo einer realen Knudsen-Zelle. Die Heizspirale besteht aus 0,4 mm Wolfram-Draht. Im Inneren des Aluminiumoxid-Tiegels befindet sich Gold. Der Tiegeldeckel mit der Öffnung ist nicht abgebildet. Tiegel und Spirale sind von mehreren Reflektoren aus Wolfram umgeben. Sie berühren sich gegenseitig nicht [Photo: Clemens Barth; CINaM, Marseille, Frankreich].

## 2.3 Analysekammer

In der Analysekammer befindet sich das „VT AFM 25“ der Firma Omicron. Das kombinierte variable Temperatur (VT) STM/AFM erlaubt es, Proben sowohl bei tiefen wie auch bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Neben der sehr ausführlichen Anleitung des Rastersondenmikroskops [18] lagen dem System auch Anleitungen zur Bedienung der Matrix Steuersoftware [16], eine technische Referenz [17], die detailliert die Verschaltung der Elektronik zeigt und ein Heft, das das Konzept des Matrixsystems erklärt, bei.

Abbildung 2-12 zeigt die *sample stage* des Mikroskops. Auf ihr befinden sich alle wichtigen Bestandteile des STM/AFM-Systems. Die gesamte Plattform wird von vier Federn gehalten, die von einer Wirbelstrombremse gedämpft werden. So wird eine gute Vibrationsisolation erreicht, die für Messungen im Ångström-Bereich notwendig ist. Auf Grund dieser Vibrationsisolation sind Messungen mit laufenden Turbo- und Vorpumpen möglich. Auch Trittschall und andere Schallquellen werden souverän herausgefiltert. Somit ist es nicht nötig, das System in einem schalltoten Raum zu betreiben. Nur direkter Kontakt mit der gesamten Vakuumanlage muss während der Messungen vermieden werden. Berührungen mit der Anlage sieht man in den Aufnahmen. Sie können schlimmstenfalls zu einem *Spitzen-crash* mit der Oberfläche führen. Um die Federn der *sample stage* zu schonen, können sie mit einer Schraube, die unter der Analysekammer angebracht ist, festgedrückt werden. Dies ist beim Probenwechsel nötig und wenn längere Zeit keine Messungen durchgeführt werden.

Anders als bei Tieftemperatur-STMs, befindet sich die Messspitze beim VT-Aufbau auf Raumtemperatur. So muss bei Temperaturänderungen nur auf das Erreichen des thermischen Gleichgewichts der Probe gewartet werden. Dann kann die Messung fortgeführt werden, ohne dass auf die Temperatur der Spitze Rücksicht genommen werden muss. Sollen Messungen während Temperaturänderungen durchgeführt werden, so ist zu beachten, dass sie nur während sehr kleinen Temperaturänderungen möglich sind. Sonst enthalten die Aufnahmen, durch die Ausdehnung des Materials, eine sehr hohe Temperaturdrift (vergleiche auch Abbildung 4-7).



**Abbildung 2-12 STM/AFM Sample Stage**

- (a) Photo der *sample stage* ohne Probe. Das vergoldete Kupfergeflecht verbindet Kühlblock und Kryostat. Im Vordergrund sind die Kupfer-Winkel und Magnete der Wirbelstrombremse zu erkennen [10].
- (b) Skizze des Aufbaus auf der *sample stage* [18]

Je nach verwendetem Probenhalter und Kühlmittel ( $\text{LN}_2$  oder LHe) können unterschiedliche Temperaturen erreicht werden. Eine Übersicht zeigt Tabelle 4. Da der Kühlkontakt mit Hilfe des *clamping block* hergestellt wird, ist zu beachten, dass im STM nur Proben in doppelstöckigen Probenhaltern gekühlt oder geheizt werden können.

$T_{\text{Diode}}$	Temperatur-Offset <i>cooling</i> Probenhalter	Temperatur-Offset <i>heating</i> Probenhalter
$\approx 40 \text{ K}$	5 K	22 K
$\approx 100 \text{ K}$	5 K	15 K

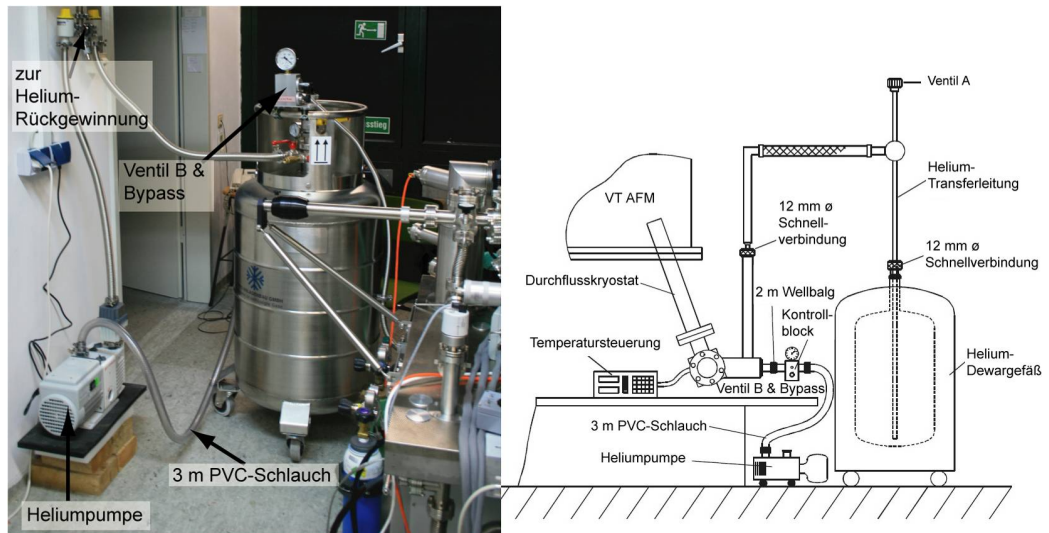
**Tabelle 4 Temperaturdifferenz zwischen Diode im Kühlbereich und Probe**

Zu beachten ist, dass die hier angegebenen Temperaturdifferenzen für die original Omicron Probenhalter gelten. Die Dodecon Probenhalter sind mit der *heating*-Version vergleichbar. Auch wird die Thermospannung der Probenhalter im STM nicht abgegriffen. Die Temperatur der Probe kann nur mit diesen von Omicron [18] gegebenen Werten abgeschätzt werden.

Beim Kühlen mit flüssigem Stickstoff (LN) genügt es, den Heber mit dem Eingang des Durchflusskryostaten zu verbinden. Der verbrauchte Stickstoff wird mit einem isolierten Schlauch durch das Fenster in die Umgebung entlassen. Das Kühlen mit flüssigem Helium (LHe) ist weitaus komplizierter.



Da es vom Helium, im Gegensatz zu Stickstoff, nur begrenzte Vorräte gibt, ist es ein kostbarer Rohstoff. Das verbrauchte, gasförmige Helium wird, soweit möglich wieder gesammelt und mit einem Rohrsystem zum Walther Meißner Institut befördert, dass eine eigene Helium-Verflüssigungsanlage betreibt [19]. Nicht nur die Organisation und Entsorgung des Heliums macht diese Art des Kühlens aufwendiger, auch der gesamte Aufbau ist komplexer (Abbildung 2-13). Wie beim Kühlen mit Stickstoff wird der Heber in den Kryostaten gesteckt. Der Ausgang wird jedoch mit einer Drehschieberpumpe gepumpt. Es dauert ~45 min bis die Temperatur stabil ist. Durch den niedrigen Siedepunkt des flüssigen Heliums ( $-269^{\circ}\text{C}$ ) verdampft es schlagartig außerhalb der He-Kanne. Die Handhabung sollte sorgfältig nach Anleitung [18] erfolgen.



**Abbildung 2-13 Aufbau für das Kühlen mit LHe**

Zum Erreichen von sehr tiefen Temperaturen muss das STM mit flüssigem Helium eingekühlt werden. Über zwei Ventile wird der Heliumfluss genau dosiert. Die He-Pumpe befördert das gasförmige Helium wieder zurück zur Verflüssigungsanlage [18].



## 3 CLUSTERHERSTELLUNG

Dieses Kapitel beschreibt die für die Produktion der Cluster aufgebaute Clustermaschine im Detail. Im ersten Teil wird auf den Clusterbegriff eingegangen und ein kleiner Überblick über Metallcluster gegeben. Die darauf folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den einzelnen Vakuumkammern der Anlage.

Bei der hier vorgestellten Quelle handelt es sich um eine **Laserverdampfungsquelle** (LVQ). Sie erzeugt einen gepulsten Clusterstrahl, der von einem Quadrupol massenselektiert wird. LVQs mit gepulstem Heliumstrom zeichnen sich durch einen vereinfachten Pumpvorgang aus. Somit sind sie besser für den Betrieb an einer UHV-Anlage geeignet. Der im Vergleich zu anderen Methoden geringere Clusterstrom ist im wissenschaftlichen Betrieb nicht unbedingt ein Nachteil. Mit dieser Eigenschaft geht auch ein geringerer Materialverbrauch einher, der die Untersuchung sehr teurer Materialien erlaubt. Mit LVQs können Cluster aus dem Großteil der verfügbaren Materialien hergestellt werden. Eine Übersicht über die verschiedenen, gebräuchlichen Quellen findet man in [20,21,22].

### 3.1 Cluster

Laut Duden ist ein Cluster ein „aus vielen Teilen oder Molekülen zusammengesetztes System; *Musik* Klangballung;“ [23]. Der Begriff wird in vielen verschiedenen Bereichen genutzt. In der technischen Informatik gibt es Rechner-Cluster, die als Grundlage für Supercomputer genutzt werden. Die Astronomie beschäftigt sich mit Galaxien- und Stern-Clustern. In der Medizin gehören die Cluster-Kopfschmerzen zu den unerträglichsten Kopfschmerzformen, die periodisch gehäuft auftreten. Und seit kurzem gibt es auch in der deutschen Hochschullandschaft Exzellenz-Cluster.

Wird der Begriff Cluster in dieser Arbeit genutzt, sind damit Ansammlungen von gebundenen Atomen gemeint. Aber selbst in dem Bereich der Clusterphysik gibt es inzwischen eine Vielzahl von verschiedenen Systemen, wie Edelgas-Cluster, Cluster im Freistrahl oder Cluster in *helium-droplets*. Viele interessante Effekte und Ergebnisse aus den Experimenten mit Clustern im Freistrahl bilden die Grundlage für unsere Untersuchungen. Die Strukturen von Clustern im Freistrahl sind gut bekannt. Der Schwerpunkt unserer Experimente liegt bei deponierten Metall-Clustern, in denen unter anderem auch die Struktur der gelandeten Cluster untersucht werden soll.

Die Clusterphysik beschäftigt sich mit den Eigenschaften und Phänomenen im Übergangsbereich zwischen der Atomphysik mit ihren quantisierten Zuständen und der Festkörperphysik mit den Bändermodellen. Die Clusterphysik unterteilt sich, je nach Anzahl kummulierter Atome  $n$ , in Unter- bzw. Teil-Gebiete [21].

**Monomere und Dimere** mit  $n = 1$  und  $n = 2$  befinden sich im Bereich der Atomphysik. Diese Teilchen sind jedoch oft auch Teil der Untersuchungen, um Vergleichswerte zu den Clustern zu erhalten.

Im Bereich von  $n = 3$  bis  $n = 13$  Atomen verhalten sich die sogenannten **Mikrocluster** nach den Modellen der Molekülphysik. Der Grund für die Wahl der Grenze von 13 Atomen liegt darin, dass dies die kleinste Anzahl ist, in der sich eine Ikosaeder-Struktur ausbilden kann. Bei  $n = 55$  ist die nächste Ikosaeder-Schale gefüllt. Diese Strukturen bilden sich meist bei ungerichteten Bindungen wie Edelgas-Clustern [24], aber auch bei Silber-Clustern [25].

Die **kleinen Cluster** im Bereich von  $n = 14$  bis  $n = 100$  Atomen verhalten sich zum Teil wie Moleküle. Aber ihre Eigenschaften werden noch stark von Quanteneffekten beeinflusst, wie zuvor Mikrocluster, Monomere und Dimere. Ihre Energieniveaus liegen nahe beieinander, bilden aber wegen der geringen Atomanzahl keine Bänder aus. Änderungen von nur einem Atom können ihre Eigenschaften maßgeblich beeinflussen.

Bei **großen Clustern**, die zwischen  $n = 100$  und  $n = 1000$  Atomen liegen, erfolgt der Übergang zum Festkörper. Dieser Übergang kann zum Beispiel direkt in der Änderung der Kristallstruktur beobachtet werden.

Werden Systeme mit  $n > 1000$  Atome betrachtet, so sind bei diesen **Nanokristallen** schon fast alle Eigenschaften des Festkörpers zu finden. Ab ca. 5000 Atomen sind alle Festkörpereigenschaften ausgebildet.

## 3.2 Aufbau der Clusteranlage

Die hier besprochene Anlage besteht aus fünf differenziell gepumpten Kammern. Dabei ist die fünfte Kammer die Präparationskammer der UHV-Anlage (Kapitel 2.2). Das differenzielle Pumpen ist entscheidend, um die Cluster ins UHV überführen zu können. Außerdem werden sie so von weiteren Stößen mit Gasteilchen abgehalten. Durch das eingesetzte Pumpsystem wird ein Druckgradient von 9 Größenordnungen überbrückt ( $10^{-1}$  mbar in der Quelle bis  $10^{-10}$  mbar in der Präparationskammer). Die Kammern können mit Hilfe von drei UHV-Schiebern voneinander getrennt werden. Damit können Wartungsarbeiten in einem Teil der Anlage durchgeführt werden, ohne die restlichen Kammern zu verschmutzen. Abbildung 3-1 zeigt eine Übersicht des Aufbaus zum differentiellen Pumpen der Clusteranlage. Dazu gibt Tabelle 5 eine Übersicht der eingesetzten Pumpen und der erreichten Drücke mit und ohne Gaslast.

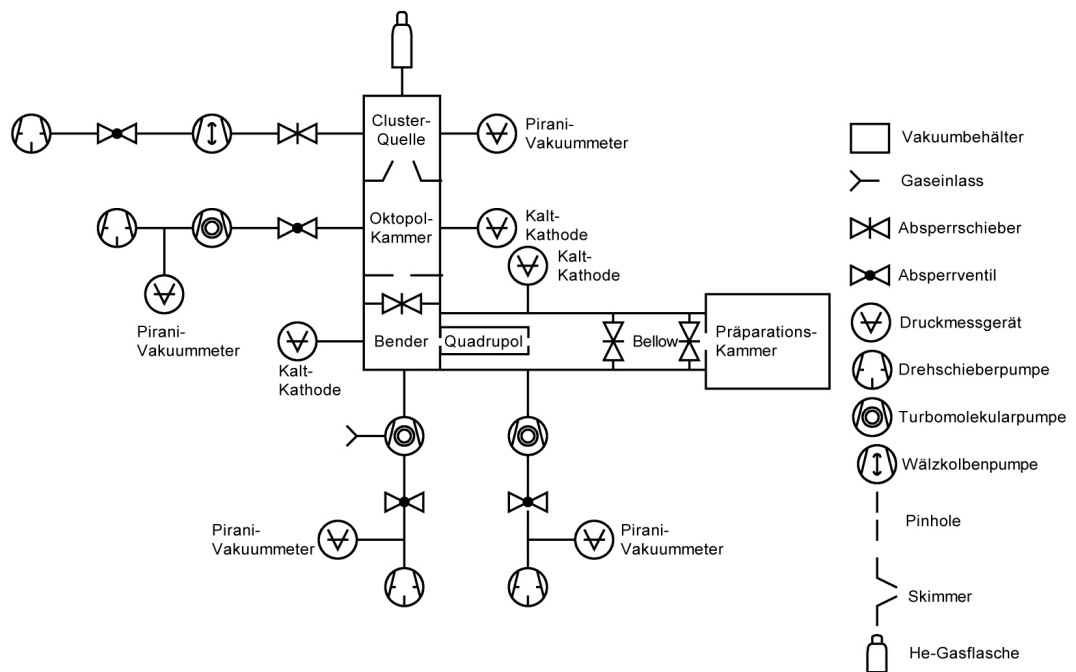


Abbildung 3-1 Schema der Pumpen der Clusteranlage

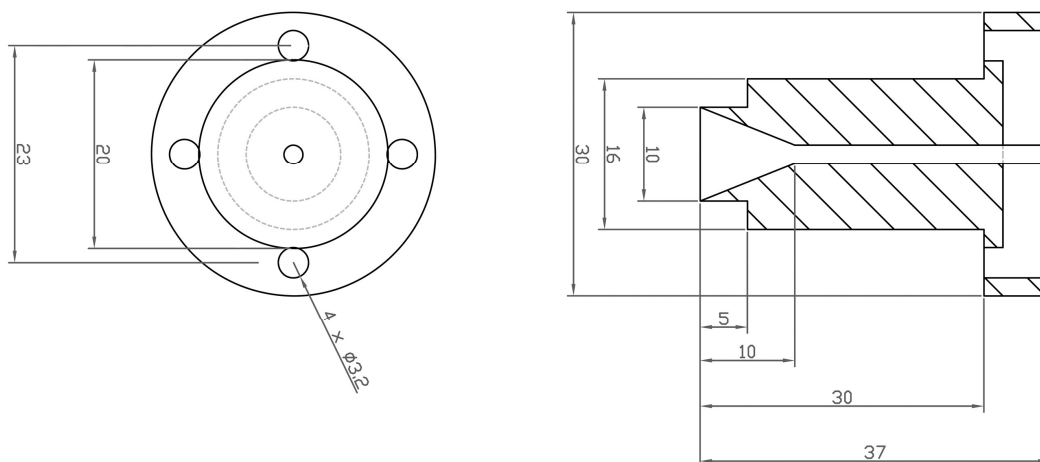
Tabelle 5 enthält die passende Übersicht über die Drücke in den verschiedenen Kammern.

	Druck ohne Gaslast [mbar]	Druck mit Gaslast [mbar]	Vorpumpe	Pumpe
Quelle	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	Edwards F2M 80	Ruvac WS 1001
Oktopol	$4 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-4}$	Leybold Trivac D65BCS	Pfeiffer TC 760
Bender	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Pfeiffer DUO 16B	Edwards EXT 501
Quadrupol	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Pfeiffer DUO 8B	Pfeiffer TPU 510
Präparation	$4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$		

Tabelle 5 Übersicht Pumpen und Drücke der Clusteranlage

Für ihre Leistungsfähigkeit sind bei Laserverdampfungsquellen drei technische Details maßgeblich verantwortlich [26]:

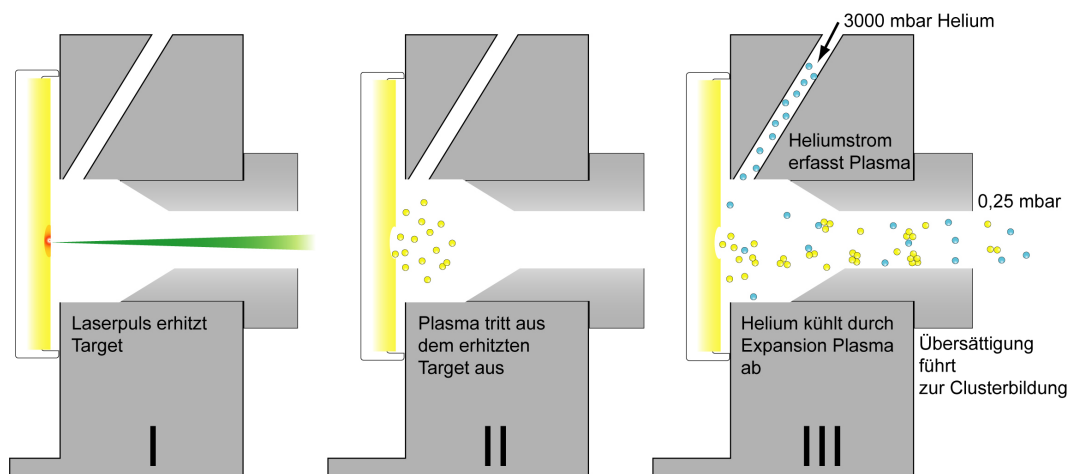
1. Der gleichmäßige Abtrag des Clustermaterials durch die Bewegung des Targets (beschrieben in Abschnitt 3.3) verhindert das Einbrennen von Löchern und tiefen Furchen in die Materialscheibe.
2. Form und Design der Hohlraum-Expansionszone (Abbildung 3-2) beeinflussen die Verteilung der Clustergrößen, die Clustertemperatur und den Clusterstrom. Die Düse der Anlage wurde austauschbar konstruiert. Beim Wechsel des Clustermaterials können somit die Expansionsbedingungen angepasst werden. Die Düse wird durch den steten Laserbeschuss abgenutzt und kann bei größerer Beschädigung gegen eine Neue ausgetauscht werden. Die zurzeit gewählten Parameter erzeugen stets zufriedenstellende Ergebnisse ohne dass ein Austausch der Düse notwendig wurde. Nur das regelmäßige Reinigen ist, je nach erreichtem Clusterstrom, alle 40 bis 70 Betriebsstunden nötig.



**Abbildung 3-2 Risszeichnung Expansionsdüse**

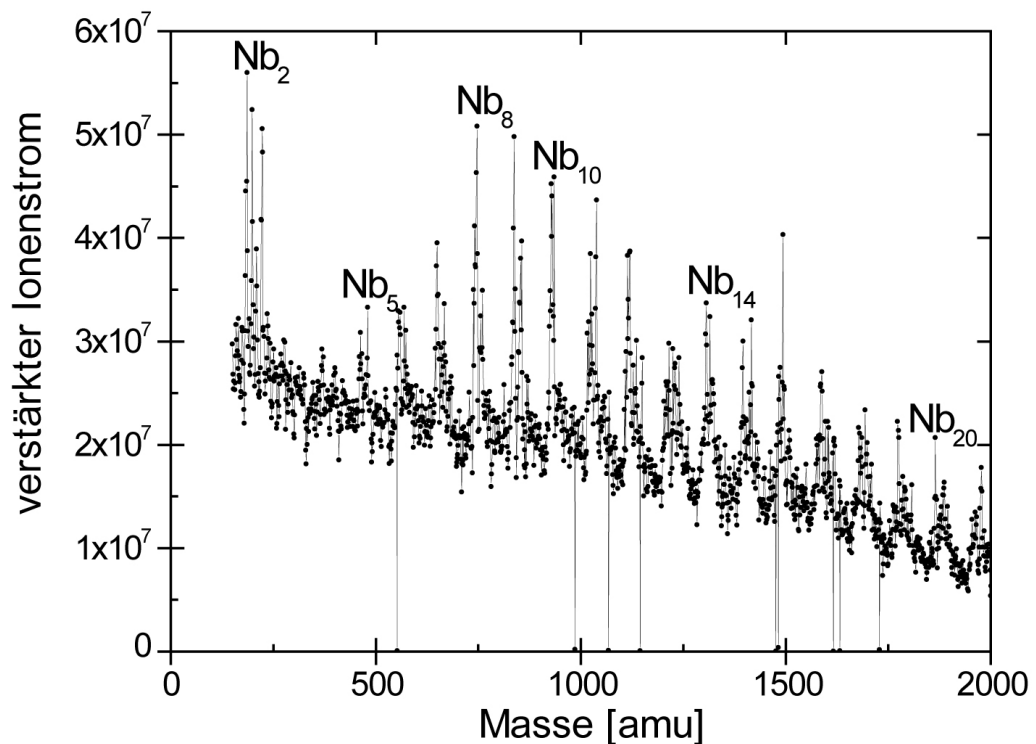
Während der Arbeit wurde eine Expansionsdüse mit den dargestellten Parametern verwendet.

3. Für einen stabilen Clusterstrahl sind auch reproduzierbare und gleichmäßige Helium-Pulse notwendig. Dazu ist nicht nur die Geometrie grundlegend, die durch den Einfallswinkel des durch das Ventil auf das Plasma strömende Gases gegeben ist, sondern auch die Dichtheit des Ventils ist entscheidend. Es darf im geschlossenen Zustand nur wenig Gas durchlassen und der Auslass beim Öffnen des Ventils sollte gleichmäßig geschehen. Eine Anleitung, um diese Parameter an der verwendeten Clusterquelle optimal einzustellen, findet sich in Abschnitt 3.3.3.



**Abbildung 3-3 Schematische Darstellung der Clusterproduktion aus dem Plasma**

Die Abbildung zeigt die drei Schritte der Clustererzeugung. Üblicherweise ist die Pulsfrequenz des Lasers 100 Hz. Im realen Betrieb ist die Clusterausbeute höher, wenn der Laserpuls im geöffneten Ventil-Zustand erfolgt. Die Einstellung der Laserpuls-Verzögerung wird in Kapitel 3.3.3 besprochen.



**Abbildung 3-4 Erstes Massenspektrum von Niob (92,9 amu)**

Das Massenspektrum wurde mit einem Kanalelektronenvervielfacher hinter dem Quadrupol aufgenommen. Für die ersten Experimente wurde Niob verwendet.

Im Gegensatz zu anderen Laserverdampfungsquellen durchläuft bei dieser Konstruktion der Laserstrahl die Kammer coaxial zum Gasstrom. Diese Anordnung vermindert Ablagerungen an den Wänden durch das Plasma [26]. Das gepulste Licht wird mit einem Nd:Yag-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) erzeugt. Die normalerweise emittierte, infrarote Strahlung ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) wird frequenzverdoppelt ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ; grün) genutzt. Der Infinity 40-100<sup>a</sup> der Firma Coherent wird mit bis zu 100 Hz betrieben. Das Licht wird mit zwei hochreflektiven Spiegeln in den Vakuumaufbau gelenkt. Vor den Kammern befindet sich eine Linse mit einer Brennweite von 1 m, die den Laserstrahl genau auf das Target mit dem Clustermaterial fokussiert (Abbildung 3-5).

Mit der in den nächsten Abschnitten vorgestellten Anlage wurden zuerst Niobcluster (Abbildung 3-4) hergestellt. Mit diesem Material lässt sich relativ schnell ein hoher Clusterstrom erzeugen, der leichter durch die Ionenoptik navigiert werden kann. Nach dem grundlegenden Funktionieren der Anlage wurde das Niob-Target gegen Gold eingetauscht.

### 3.3 Quellenkammer

Der Prozess der Clusterherstellung beginnt mit der Bildung eines Plasmas auf der Oberfläche der Targetscheibe aus dem Clustermaterial. Durch einen Heliumstoß wird das Plasma in eine Expansionsdüse überführt. Beim Austritt aus der Düse in die gepumpte Kammer kommt es zur Überschall-Expansion [27] und damit zur adiabatischen Abkühlung des He-Gases mitsamt dem enthaltenen Material. Durch Stöße mit dem abgekühlten Gas wird die thermische Energie des Plasmas in gerichtete, kinetische umgewandelt. Ist die Dichte hoch genug, so bilden sich aus den übersättigten Metallatomen Cluster. Sie können homogen aus einzelnen Atomen wachsen oder sich aus kleineren Clustern bilden [22]. Die verschiedenen Schritte der Clusterentstehung sind in Abbildung 3-3 dargestellt. Bei dem Prozess entstehen sowohl positiv und negativ geladene als auch neutrale Cluster. Die Wahl des Vorzeichens der Spannungen der Ionenoptik entscheidet über die Ionensorte. Die neutralen Cluster werden in der Benderkammer (Abschnitt 3.5) von den Ionen getrennt, da sie sich nicht mit dem Quadrupol massenselektieren lassen. Das Edukt-Material ist mittels Sekundenklebers auf einer Trägerscheibe<sup>b</sup> befestigt (Abbildung 3-6). Diese Scheibe wird durch einen 0,1 mm höheren Teflonring begrenzt, der

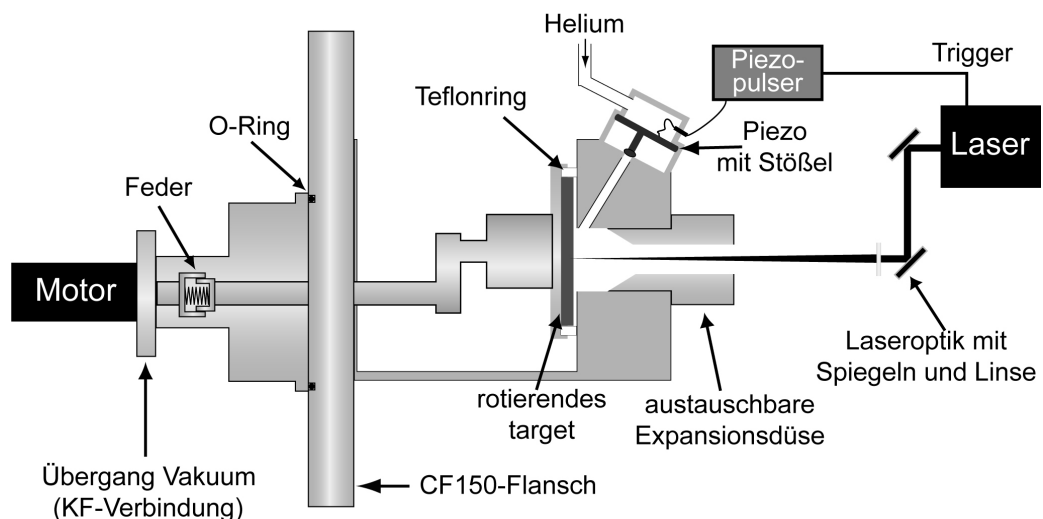
---

<sup>a</sup> Die Laserklasse des eingesetzten Geräts ist 4. Dies zeigt, dass selbst diffuse Reflektionen für Augen und Haut gefährlich sein können. Beim Betrieb ist somit einiges zu beachten. So müssen Warnlampen über den Betrieb informieren und auch das auftretende Streulicht muss geblockt werden. Geeignete Schutzausrüstung für Augen und Haut ist zu tragen.

<sup>b</sup> Die Verwendung einer Trägerscheibe ermöglicht den Austausch des Edukt-Materials. Es ist gelegentlich notwendig, den Teflonring zu erneuern. Das Planetenrad kann in der mechanischen Werkstatt nicht gefertigt werden.

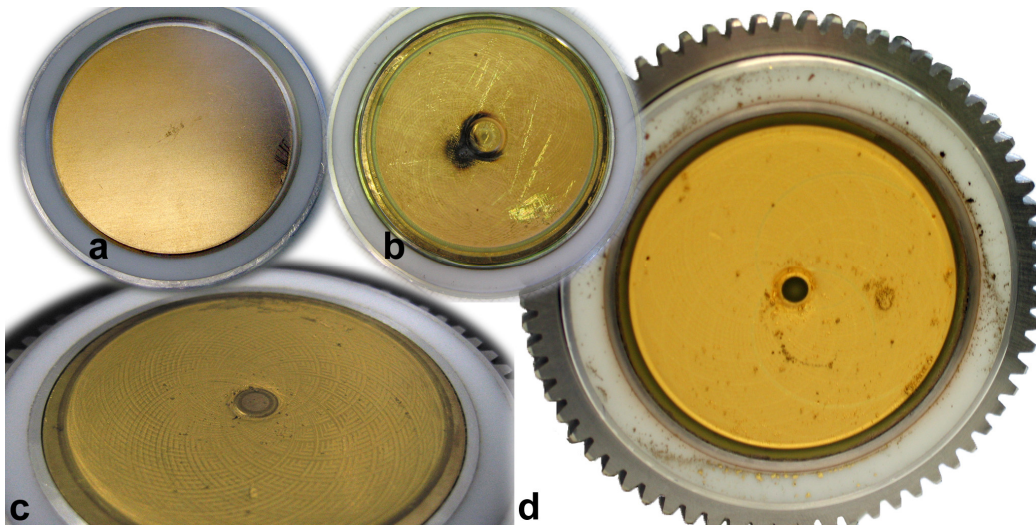


dafür sorgt, dass das He-Gas nicht entweichen kann. Diese Trägerscheibe wird auf ein Planetenrad geschraubt, welches von einem externen Motor in einem Hohlraum mit Innenverzahnung bewegt wird (Abbildung 3-7). Das komplette Zahnrad wird durch eine Feder auf eine spiegelnd polierte Edelstahlfläche gedrückt. Der Übergang zwischen Zahnrad und Drehachse ist durch ein kippbares Kugellager realisiert. Der Teflonring liegt damit immer plan auf. Die Drehachse des Planetenrades ist zur Drehachse des Motors versetzt und die Einlassöffnung des Lasers in der Edelstahlfläche befindet sich nicht im Mittelpunkt. Dadurch wird der Laserstrahl in hypozykloiden Bewegungen über das Material gefahren. Diese Art der Materialabtragung hat gegenüber älteren Verfahren, in denen sich ein Materialstab unter dem Laserstrahl dreht, Vorteile. Neben dem gleichmäßigeren Abtrag beträgt die genutzte Fläche ca. 90 % vom Target. Damit ist diese Fläche um den Faktor 10 höher als beim konventionellen System [26]. Des Weiteren wird durch den gleichförmigeren Materialabtrag der Clusterstrom stabilisiert.



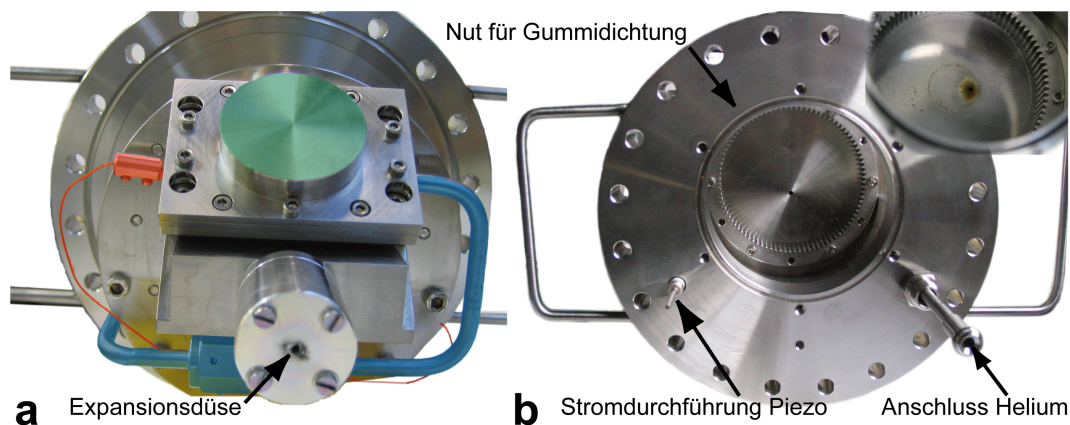
**Abbildung 3-5 Schematische Darstellung der Clusterquelle**

Zu erkennen sind die versetzten Drehachsen des Targets zum Laserstrahl, die die hypozykloide Bewegung erzeugen. Die Piezoscheibe wird mit einem Stößel, an dessen Ende ein Gummiring sitzt, als Ventil benutzt. Sie wird über einen selbstentwickelten Piezopulser gesteuert, der vom Laser geregelt wird. Der Teflonring überragt das Targetmaterial um 0.1 mm und dichtet den Expansionsbereich ab. Der nötige Anpressdruck wird durch eine Feder erzeugt. So kann das Helium nur in Richtung Düse entweichen.



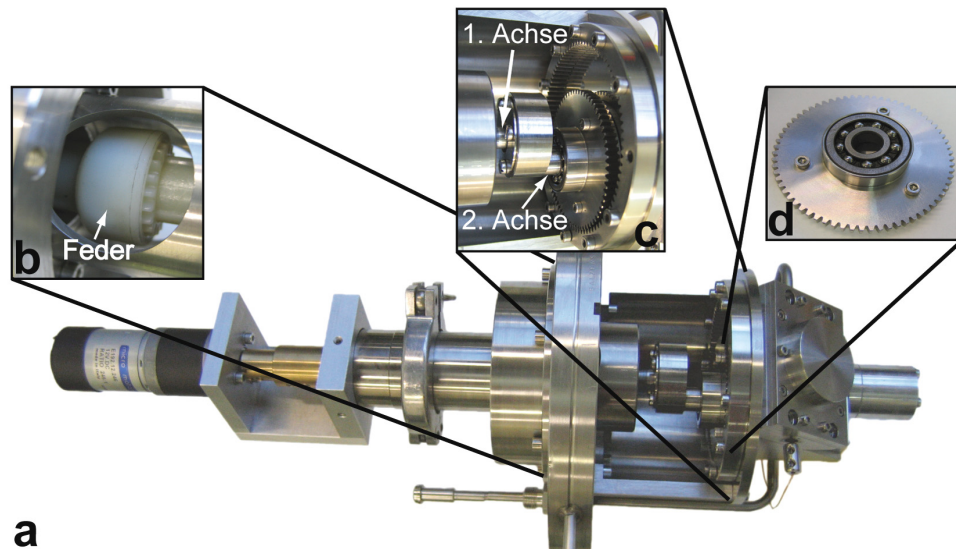
**Abbildung 3-6 Goldcluster Target**

- (a) unbenutztes Goldtarget; der äußere Ring aus Teflon dient als Dichtung, damit das Helium nur durch die Expansionsdüse entweichen kann.
- (b) verbranntes Target nach Ausfall des Motors.
- (c) gereinigtes Target nach Gebrauch; der hypozykloide Weg des Laserstrahls ist zu erkennen.
- (d) Target nach längerem Gebrauch; die Goldfläche, die polierte Platte und besonders der Teflonring müssen dringend gereinigt werden, sonst gibt es keine Beeinträchtigungen.



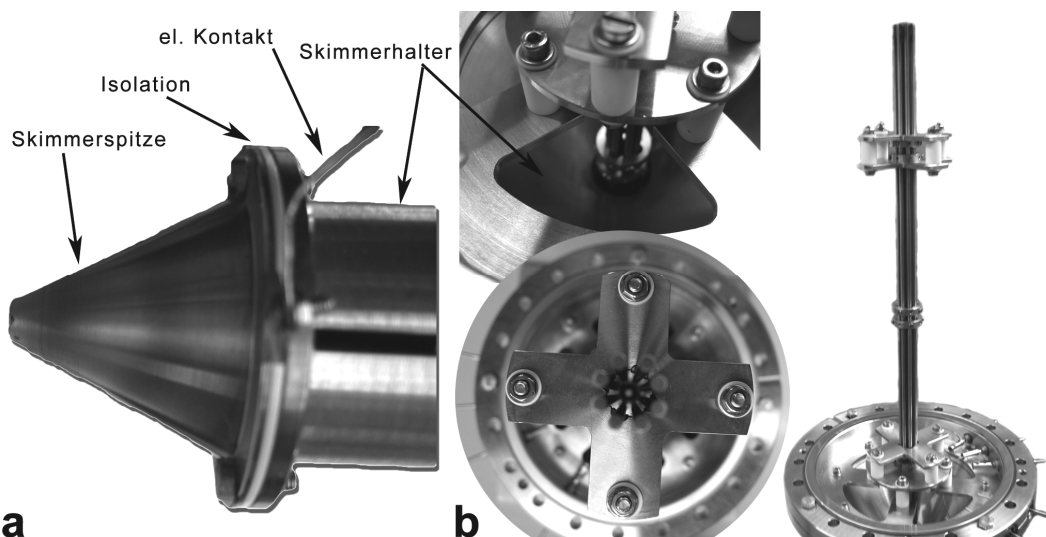
**Abbildung 3-7 Flansch mit Clusterquelle**

- (a) In dem Photo ist die Heliumzufuhr blau, die Stromversorgung des Piezos rot und die Deckplatte des Piezoverteils grün markiert. An der Expansionsdüse sind Spuren vom Laser zu erkennen.
- (b) Rückseite der Quelle. In der Innenverzahnung sitzt das Target. Oben rechts ist die Rückseite des Expansionskanals nach längerer Benutzung zu erkennen. Die Aufnahme korrespondiert zu Abbildung 3-6 (d). Die polierte Platte muss vor dem erneuten Einbau gereinigt werden.



**Abbildung 3-8 Flansch mit Clusterquelle**

- (a) Überblick über die Quelle.
- (b) Photo vom Innenaufbau. Zwischen den Zahnrädern ist eine Feder eingebaut.
- (c) Detailansicht der zwei verschiedenen Achsen und des Planetenrades.
- (d) Planetenzahnrad. Die drei Schrauben halten die Trägerscheibe mit dem Clustermaterial. Das kippbare Kugellager sorgt für einen gleichmäßigen Anpressdruck.



**Abbildung 3-9 Skimmer und Oktopol**

- (a) Die Skimmerspitze kann mit einer Spannung belegt werden. Sie ist durch isolierte Schrauben am Skimmerhalter befestigt. Ein zu festes Anziehen der Schrauben führt jedoch zum Kontakt.
- (b) Der Oktopol sitzt am gleichen Flansch wie der Skimmerhalter. Ringe stabilisieren die Stäbe, damit diese sich nicht berühren. Jeweils vier Stäbe sind miteinander verbunden.

Der Skimmer am Ende der Quellenkammer trennt den gebündelten Trägergasstrom mit den Clustern vom Restgas (Abbildung 3-9). Die Cluster gelangen so in die nächste Pumpstufe: die Oktopolkammer (Abschnitt 3.4). Die konische Form des Skimmers verhindert die direkte Reflexion des Gases, das sonst wieder direkt in Richtung Düse gelänge. Das Restgas wird in der Quellenkammer abgepumpt. Die geladenen Cluster können durch eine Spannung am Skimmer manipuliert werden. Damit ist der Skimmer das erste Element der Ionenoptik (Abschnitt 3.4.1). Die an den Skimmer angelegten Spannungen dürfen nicht mehr als einige zehn Volt betragen, da es sonst zu Überschlügen zwischen Expansionsdüse und Skimmer kommt. Normalerweise ist das Potential am Skimmer 0 V.

### 3.3.1 Inbetriebnahme der Quellenkammer – Das Piezoventil

Das Ventil, das die Zufuhr des Heliumstroms regelt, ist ein entscheidendes Bauteil, das beim Einbau genau eingestellt werden muss. Die Basis der Eigenentwicklung ist eine kreisrunde Piezoscheibe<sup>a</sup>. Die Scheibe wird mit der positiven Seite (mit einem „+“ markiert) auf eine Edelstahlscheibe<sup>b</sup> geklebt. Als Kleber wird ein leitfähiger Zweikomponenten-Silberkleber (Epoxy 3021; Verhältnis 1:1) benutzt. Der Kleber darf nur eine Seite des Piezos kontaktieren, andernfalls kommt es zum Kurzschluss. Er lässt sich mit Aceton leicht entfernen und härtet bei Raumtemperatur in 24 Stunden aus.

In dem Mittelloch der Scheibe wird ein Stößel, an dessen Ende ein Gummiring geklebt wird, mit einer Kontermutter befestigt. Der Stößel und die Kontermutter besitzen ein Feingewinde, mit dem die Länge des Stößels genau eingestellt werden kann. Der Gummiring wird mit wenig Sekundenkleber befestigt. Dabei dürfen auf der Außenseite des Ringes keine Kleberückstände verbleiben. Der Gummiring sowie die Piezoscheibe sind Verbrauchsmaterialien. Bei zu hohen Spannungen und nach längerem Gebrauch kann die Scheibe brechen. Das Gummi des Ringes altert durch die hohen Temperaturen in der Quelle und wird spröde. Der Ring wird spätestens beim Wechsel der Piezoscheibe mit ausgetauscht. Die Kontaktierung der Scheibe erfolgt mit einem kleinen Kabel. Ein Ende wird mit der negativen Seite des Piezos verbunden, das andere an eine Edelstahldurchführung. Zur Kontaktierung des Kabels am Piezo genügt es, ein Tropfen Lötzinn auf die Keramikscheibe tropfen zu lassen. Daran kann das Kabel befestigt werden, ohne den Piezo selbst zu erwärmen. Das Befestigen des Kabels an der Durchführung ist diffizil, da sich das Lot mit dem Edelstahl nur schwer verbinden lässt. Schraub- oder Steckverbindungen wären zu groß oder würden bei den hohen Belastungen durch die Vibrationen nicht halten.

---

<sup>a</sup> Die Piezoscheibe mit Loch (Außendurchmesser: 38 mm; Innendurchmesser: 13 mm; Dicke: 0,5 mm) wird von der Firma PI Ceramic GmbH (Art.-Nr. PTyy-0153) bezogen.

<sup>b</sup> Die Edelstahlscheibe mit Loch (Außendurchmesser: 41 mm; Innendurchmesser: 10 mm; Dicke: 0,5 mm) trägt die Piezoscheibe. Sie wird in der mechanischen Werkstatt gefertigt.

Im Betrieb wird das gesamte Gehäuse (siehe Abbildung 3-7, grün markiert), in dem sich die Scheibe befindet, mit Helium geflutet. Der Gummiring am Stößel verschließt die Ausgangsöffnung. Durch die angelegte Spannung verformt sich der Piezo und hebt den Stößel von der Öffnung. Das Gas strömt schlagartig aus. Da das Piezospiele sehr gering ist, muss die Länge des Stößels genau eingestellt werden. Ist er zu lang, so öffnet sich der Gummiring nicht. Ein zu kurzer Stößel hat ein Leck zur Folge.

Die Einstellung des Ventils erfolgt iterativ – durch wiederholte Versuche erfolgt eine immer genauere Einstellung. Hierzu muss der gesamte CF150-Flansch von der Kammer entfernt werden. Das Target mitsamt Motor wird nicht gebraucht. An den Helium-Anschluss wird eine Stickstoffflasche angeschlossen. Obwohl sich Stickstoff in vielen Eigenschaften von Helium unterscheidet, wurden damit gute Erfahrungen als Testgas gemacht. Auf den Gebrauch von Helium wird verzichtet, da die Einstellungen sehr zeitaufwendig sein können. Die gesamte Prozedur wird mit Gummihandschuhen durchgeführt. Einerseits muss die Öffnung, die sonst von dem Target verschlossen wird, abgedichtet werden. Andererseits liegen am Piezo hohe Spannungen (~400 V) an, die nicht isoliert sind.

Als erster Schritt wird die Stößellänge grob eingestellt und die Piezoscheibe mit dem Stößel wird eingebaut. Schließt der Stößel den Ausgang nicht, wenn das Testgas aufgedreht wird, so wird das Gas wieder zugeführt und der Stößel durch eine kleine Drehung verlängert und es wird erneut getestet. Schließt der Stößel, wird der hintere Gasausgang auf der Targetseite manuell verschlossen und der Piezo wird mit niedriger Frequenz und Spannung betrieben (10 Hz; 370 V). Im Idealfall kommt es, immer wenn der Piezopulser die Spannung anlegt, zum Gasaustritt an der Expansionsdüse. Öffnet der Stößel nicht, müssen die Spannung und das Gas abgestellt und seine Länge erneut angepasst werden. Diese Prozedur ist sehr langwierig und erfordert bei der Einstellung eine ruhige Hand und Geduld.

Für die optimale Einstellung kann schon eine Drehung des Stößels um 10° entscheidend sein. Daher ist mit größter Sorgfalt darauf zu achten, dass beim Lösen der Konterschraube der Stößel nicht verstellt wird. Die optimale Einstellung kann weiter überprüft werden, indem vor der Expansionsdüse Propanol getropft wird. Bei geschlossenem Ventil fallen die Tropfen gerade zu Boden. Bei geöffnetem Ventil sollten sie von den Gasstößen ca. 3 bis 4 cm mitgerissen werden.

Nach erfolgreicher Einstellung kann der Flansch wieder an der Kammer angebracht werden. Entweder ist der nächste Schritt die Einstellung des Lasers, dann wird anstelle des Targets ein Fenster eingebaut, oder falls der Laserstrahl schon justiert ist, wird das Target mitsamt Motor angebracht. Der Motor hängt an einem Edelstahlaufbau (siehe auch Abbildung 3-5 und Abbildung 3-8), der an den CF150-Flansch mit 6 Schrauben, deren Köpfe abgedreht wurden, angeschraubt wird. Die Dichtung übernimmt ein O-Ring aus Viton, der in eine Nut gesteckt wird. Beim Anschrauben kann der Ring leicht verrutschen und durch den Anpressdruck zerquetscht werden. Bei einer Undichtigkeit der Quellenkammer sollte diese Stelle zuerst überprüft werden.

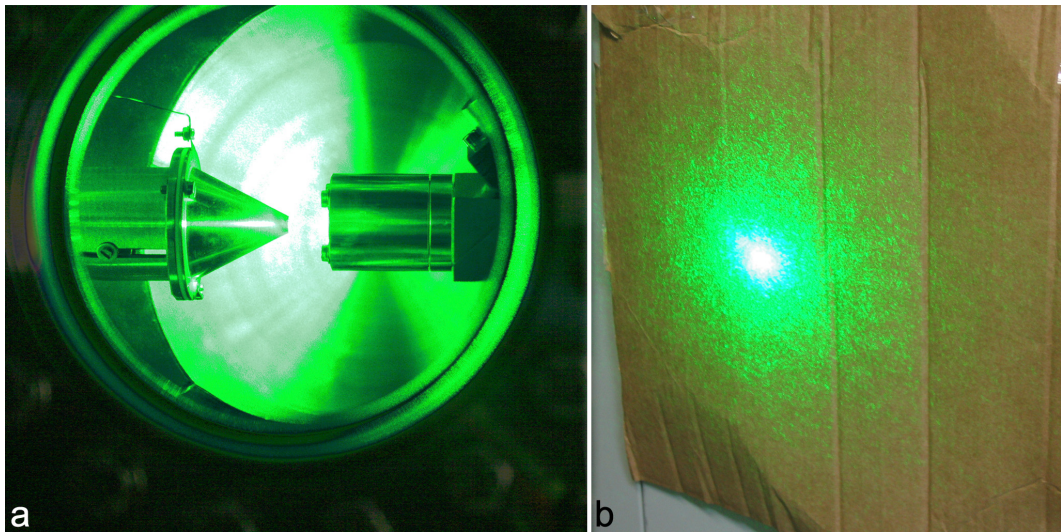
Am einfachsten kann das Target mit dem Motor zu zweit an dem Flansch befestigt werden. Es empfiehlt sich, den O-Ring mit Propanol zu benetzen, damit er durch Adhäsion in der Nut gehalten wird. Die erste Person drückt (gegen den Druck der Feder, die das Target gegen die polierte Fläche drückt,) möglichst gerade den Motor-Aufbau auf den Flansch. Die zweite Person schraubt den Aufbau dann fest.

### 3.3.2 Inbetriebnahme der Quellenkammer – Der Laser

Die Erzeugung des Plasmas auf dem Target erfordert die Navigation des Laserstrahls durch die gesamte Kammer und durch mehrere, nur wenige Millimeter große Löcher. Schon beim Zusammenbau der gesamten Vakuumanlage wurde viel Wert auf die Ausrichtung der einzelnen Kammern zueinander gelegt. Stehen die Flansche nicht planparallel zueinander, können die Schnittkanten nicht richtig in die Dichtungen schneiden. Im schlimmsten Fall könnten die Kammern gar nicht aneinander geschoben werden. Nur eine gemeinsame Mittellinie ermöglicht einen Weg für den Laser durch die Kammern.

Die Positionierung des Lichtstrahls erfolgt mit zwei Spiegeln. Die Linse, die den Laser auf das Target fokussiert, wird für die Feinjustage genutzt. Die Einstellungen müssen gelegentlich (alle 3 bis 6 Monate) erneuert werden, da sich die Spiegel im Laufe der Zeit verziehen oder durch Stöße gegen die Tische verstellt werden. Um die Position von Laser mitsamt Optik und Vakuumanlage zueinander zu fixieren, wurden die beiden Tische mit dem Fußboden verbunden. Durch diese Verbindung wurde die Vibrationsisolierung des STMs beeinträchtigt – die Gewinnung von Aufnahmen mit laufenden Turbopumpen am Bender ist nun viel schwieriger geworden.

Die Justage erfolgt unter Vakuumbedingungen, ähnlich den Bedingungen bei der Clusterproduktion. Mögliche, minimale Bewegungen der eingebauten Teile durch die Druckschwankungen beim Abpumpen gehen so mit in die Justage ein. Die Kontrolle erfolgt durch ein Vakuumfenster, das am Ende der Quelle anstatt des Motors und des Targets angebracht wird. Obwohl die Einstellungen mit geringer Laserleistung und Wiederholrate erfolgen, muss mit großer Vorsicht und Sorgfalt vorgegangen werden. Besonders das fokussierte Licht, das die Kammer verlässt, hat auch bei geringer Laserleistung ein sehr hohes Schadpotential. Das austretende Licht wird geblockt, so dass das reflektierte Laserprofil durch eine geeignete Schutzbrille betrachtet werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Strahl die Kammern ungehindert von Bauteilen durchläuft, ist sehr hoch, wenn das Profil möglichst kreisrund ist. Ein weiterer Test überprüft die Fokussierung. Ein Stück Papier wird dem Fenster genähert, dabei soll das Strahlprofil kleiner werden. Bei höherer Leistung muss das Papier vor dem Fenster sofort versengt werden. (Bei Experimenten dieser Art darf kein Ruß auf die Glasscheibe gelangen, da sonst zu viel Leistung im Glas deponiert wird.) Abbildung 3-10 zeigt den geblockten Laserspot nach erfolgreicher Optimierung.



**Abbildung 3-10 Laser nach erfolgreicher Optimierung**

- (a) Laserstrahl tritt durch den Skimmer in die Expansionsdüse ein.
- (b) Form des Laserspots nach erfolgreicher Optimierung.

Es gibt verschiedene Tests, einen falsch eingestellten Laserstrahl zu entdecken. Falls der Laser die Düse trifft bildet sich dort ein Plasma, welches durch eine geeignete Schutzbrille beobachtet werden kann. Die Schutzbrille filtert das Laserlicht und im vorher überstrahlten Bereich wird das sublimierende Material sichtbar.

Zu zweit lässt sich so eine Dejustage leicht beheben. Trifft der Laser auf andere Teile in den Kammern, so ist der Fehler schwieriger zu erkennen. Durch das Auftreffen der Photonen auf die Metallteile werden Photoelektronen erzeugt bzw. Ionen herausgeschlagen. Dieser Effekt kann, bei starkem Beschuss, an schwankenden Spannungsanzeigen der Ionenoptik-Netzteile erkannt werden. Ein anderes Indiz ist das Messen eines „Clusterstroms“ an Linsen in der Nähe des Treffers, obwohl der Piezopulser ausgeschaltet ist oder die Zeiteinstellung des Triggers verstellt wurde. Bei einer leichten Dejustage ist dieses Problem nicht gravierend, solange ein ausreichend großer Clusterstrom hinter dem Bender gemessen werden kann. Normalerweise reicht die Leistung des Laserstrahls, die das Target erreicht, nicht mehr aus, um Plasma zu bilden und eine neue Justage ist erforderlich.

Ein wichtiger Punkt ist auch die Stabilität des Lasers. Die Firma Coherent hat den eingesetzten Infinity 40-100 aus dem Programm genommen und den Service eingestellt. In den ersten zwei Jahren lief der Laser, bis auf wenige Ausfälle am Tag, stabil und er ließ sich schnell wieder einschalten. Doch die Ausfälle häuften sich und machten die weitere Benutzung unmöglich. Der Austausch des gesamten Netzteils von einem baugleichen Laser brachte Abhilfe. Zurzeit läuft der Laser sehr stabil über viele Stunden. Sehr selten stoppt das Gerät mit dem Fehler *low capacitor bank*. Er ist auf die Hochleistungskondensatoren direkt im Laser zurückzuführen, die Alterungserscheinungen zeigen. Ihr Austausch ist zu schwierig. Eine andere Fehlermeldung zeigt gelegentlich eine zu hohe Temperatur des Kühlwassers an. In diesem Fall sollte die Kühlwasserzufuhr und die wirkliche Temperatur des internen

Kühlwassers zunächst kontrolliert werden. Denn oft handelt es sich um einen Defekt des Temperaturfühlers, der falsche Werte anzeigt.

Der Austausch des Lasers ist in Planung, da nicht auf seine Zuverlässigkeit vertraut werden kann. Bei neuen Problemen könnten Lösungsvorschläge rar werden. Das Problem liegt darin, einen Laser zu finden, der die nötige Leistung bei einer vergleichbar hohen Frequenz (100 Hz) bietet.

### 3.3.3 Optimierung der Quellenparameter

Die Erzeugung von Clustern ist ein Prozess, der von vielen Parametern abhängt. Nach der Einstellung des Piezos und des Lasers wird die Kammer abgepumpt. Die Turbopumpe und die Wälzkolbenpumpe werden eingeschaltet. Der Schieber zur Kammer wird erst kurz vor dem Einschalten des Piezopulsers geöffnet. Es dauert ca. 5 Minuten bis die Wälzkolbenpumpe einsatzbereit ist. Bis die Turbopumpe die Quellen- und Oktopolkammer evakuiert hat, dauert es eine halbe Stunde. Für die Clusterproduktion reicht ein Druck von  $10^{-6}$  mbar in der Oktopolkammer. Da die Wälzkolbenpumpe keine Hochvakuumpumpe ist, sondern auf einen hohen Gasdurchsatz optimiert wurde, sinkt der Druck ohne Gaseinlass nach dem Öffnen des Schiebers auf ca.  $10^{-4}$  mbar. Die übrigen Geräte, bis auf den Pulser, sollten auch eingeschaltet werden, um warmzulaufen.

Der Targetmotor verträgt Gleichspannungen bis 12 V. Er wird mit ungefähr 10 V betrieben, so dass er sich mit einem Hertz dreht. Die Frequenz des Motors ist kein Parameter der die Clusterherstellung stark beeinflusst. Wird die Anlage neu in Betrieb genommen, können verschiedene Betriebsspannungen getestet werden. Danach bleibt diese Einstellung jedoch stabil. Anders verhält es sich, wenn der gemessene Clusterstrom periodisch schwankt. Dies kann auf ein He-Leck am Teflonring des Targets hinweisen. Erhöht sich die Frequenz mit der der Clusterstrom oszilliert wenn die Motorspannung erhöht wird, dann sollte das Target überprüft werden. Wird im Mittel ein ausreichend großer Clusterstrom gemessen, dann kann mit der Deposition fortgefahren werden. Die Überprüfung des Targets kann dann bei der nächsten Öffnung der Quelle erfolgen. Dreht sich der Motor nicht oder dreht die Welle in der Kammer durch, brennt der Laser ein Loch in das Targetmaterial und der Clusterstrom fällt innerhalb von 2 Minuten auf Null (Abbildung 3-6 b).

Damit der Laser genug Plasma während eines Pulses erzeugt, muss die komplette Anlage ca. 15 Minuten laufen. Erst dann ist das Target warm genug. Der Laser wird bei 100 Hz betrieben. Es wurden keine lokalen Maxima des Clusterstroms bei niedrigeren Frequenzen beobachtet. Anders bei der Laserleistung: Gewöhnlich lag der Wert bei 60-80 mJ (IR-Strahlung intern gemessen). Bei zu hohen Leistungen wird ein großer Teil der Energie vom Plasma absorbiert und dringt nicht mehr ins Material ein. Das Phänomen wird *Plasma-shielding* genannt. Die Laserleistung



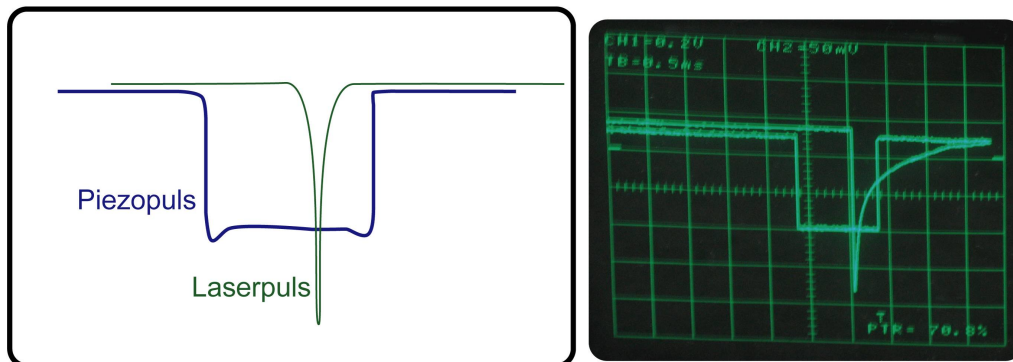
beeinflusst auch die Größenverteilung der entstehenden Cluster. Wird die Ausgabegröße mit dem Quadrupol geändert, so sollte auch die Laserleistung angepasst werden. Nach der Änderung der Laserleistung muss das Timing des Pulser überprüft werden.

Die Entstehung der Cluster aus dem Plasma wird vom Heliumstoß bestimmt. Die Clusterausbeute und ihre Größenverteilung hängen von den Heliummengen und dem Timing bezüglich des Laserpulses ab.

Die Heliummenge wird über zwei Parameter gesteuert. Der Heliumeingangsdruck wird direkt an der Gasflasche eingestellt. Er liegt im Durchschnitt bei 2,5 bar. Der Maximalwert ist 6 bar. Die andere Stellschraube ist das Ventil, das den Heliumausstoß regelt. Über den Piezopulser kann die Öffnungsdauer (Pulsbreite), die Steilheit der Pulsflanken und der gesamte Piezohub (maximal Spannung) bestimmt werden. Um einen möglichst starken und definierten Helimpuls zu erzeugen, sollten die Flanken des Spannungspulses möglichst steil ansteigen und nur geringe Überschwinger an den Kanten aufweisen.

Als guter Startwert für den Heliumdruck, der in der Quellenkammer mit einem Pirani gemessen wird, hat sich  $2,5 \cdot 10^{-1}$  mbar herausgestellt. Dieser Wert ist auch schon nahe an den maximalen Kapazitäten der Pumpen. Dieser Wert wird mit einem Heliumdruck von 2,5 bar und einer Piezospaltung von ca. 400 V erreicht. Durch die Erwärmung der Kammer während des Betriebes muss die Spannung kontinuierlich nachgeregelt werden. Ihr Maximalwert liegt bei ca. 480 V. Mit steigender Spannung steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass die Piezoscheibe bricht.

Damit das Ventil zum richtigen Zeitpunkt geöffnet wird, erhält der Piezopulser das Triggersignal vom Laser, das anzeigt, wann ein Laserpuls abgegeben wird. In dem Lasersteuerprogramm kann dem Signal ein Offset hinzugefügt werden. So kann das Timing zwischen Laser- und Helium-Puls variiert werden. Für die optimale Einstellung wird eine Photodiode und ein Oszilloskop genutzt. Der zweite Eingang des Oszilloskops wird dazu mit dem Monitorausgang des Piezopulsers verbunden. Mit der Pre-Trigger Einstellung in der Lasersteuerung kann der sichtbar gemachte Laserpuls zeitlich zum Helimpuls verschoben werden. Auch diese Einstellung wird nach dem gemessenen Clusterstrom optimiert. Normalerweise erfolgt der Laserpuls im letzten Drittel des Helimpulses oder kurz danach, wie in Abbildung 3-11 dargestellt. Mit dem Oszilloskop wird auch die Form des Spannungspulses überprüft.



**Abbildung 3-11 Abstand Piezopuls Laserpuls**

Über die Lasersteuersoftware kann der zeitliche Abstand zwischen dem Heliumpuls und dem Laserpuls eingestellt werden. Je nach gewünschter Massenverteilung muss das Verhältnis geändert werden.

Die geringeren Ablagerungen im Vergleich zu Stab-Laserverdampfungsquellen oder gar Magnetonsputterquellen bedeuten nicht, dass der Quellenbereich nicht regelmäßig gereinigt werden müsste. Je nach erreichtem Clusterstrom müssen die Expansionsdüse, das Target mit dem Teflonring und die polierte Fläche alle 70 bis 100 Betriebsstunden gereinigt werden. Dabei werden die Clustermaterialablagerungen entfernt.

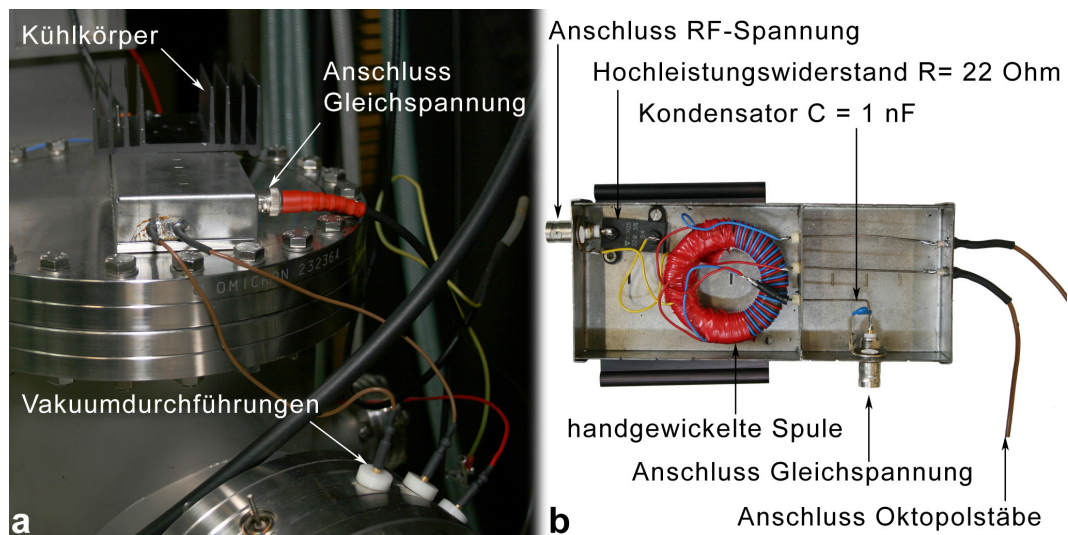
### 3.4 Oktopolkammer

Die acht Edelstahlstäbe des Oktopols (Abbildung 3-9) werden beim Einbau möglichst nah hinter dem Skimmer<sup>a</sup> platziert, damit die Clusterionen direkt in das Wechselfeld des Oktopols gelangen, nachdem sie den Skimmer passiert haben. Der Oktopol hält mit einem Radiofrequenz-Wechselfeld (RF) die Ionen in seiner Mitte und leitet annähernd 100 % des eingehenden Stroms. Für die Anpassung der Eigenfrequenz und zum Einkoppeln eines Gleichstromanteils wird eine kleine Box mit einem LC-Schwingkreis genutzt, die von unserer Elektronikwerkstatt gefertigt und vermessen wurde. Die RF-Spannung wird von einem Amateurfunk-Sender (Kenwood "HF-Transceiver TS-570S") erzeugt, der direkt mit der Box verbunden wird. Die Frequenz liegt bei ca. 2 MHz. Sie muss die am Gerät angezeigte *standing wave ratio* (swr) minimieren. Fall dies nicht möglich ist, muss die Abstimmung der Box überprüft werden. Die eingekoppelte Gleichspannung liefert ein Netzteil der

<sup>a</sup> Die Stäbe dürfen den Skimmer nicht berühren. Die „Kontaktfreiheit“ wird vor dem endgültigen Zusammenbau überprüft. Er kann aber im Betrieb über die Stromdurchführungen überprüft werden. Ein locker angeschraubter Skimmer kann durch die Kräfte beim Abpumpen in Richtung Oktopolstäbe gezogen werden.

Ionenoptik. Sie dient zur Erhöhung der kinetischen Energie der Cluster. Ihr Wert liegt meist bei Null oder wenigen Volt.

Das Ende der Oktopolkammer bildet eine Lochblende (*pinhole*) mit einer Gruppe elektrostatischer Linsen (Ionenoptik siehe Abschnitt 3.4.1). Sie wird mit einer Spannung versehen, um die Ionen zu fokussieren. An der Lochblende ist ein Halter aus Teflon montiert, der die Oktopolstäbe waagrecht hält. Aufgrund ihrer Länge hängt ein nicht unterstütztes Ende durch und der Ionenstrom wird nicht mehr gerade geleitet. Um die optimale Länge der Oktopolstäbe zu finden, wurden sie länger als erforderlich konstruiert. Dann wurden schrittweise kleine Stücke abgetragen, bis die Stäbe beim Zusammenbau die Lochblende nicht mehr kontaktierten.



**Abbildung 3-12 Oktopolbox**

Die Box koppelt die RF-Quelle mit dem Oktopol. An der Spule fällt eine so hohe Verlustleistung ab, dass die Box von außen mit einem Kühlkörper versehen werden muss.

### 3.4.1 Ionenoptik

Der Skimmer bzw. der Oktopol bilden die ersten Elemente der Ionenoptik, deren Aufgabe es ist, die Cluster durch die verschiedenen differentiellen Pumpstufen zu führen, die neutralen Cluster zu trennen (Abschnitt 3.5) und den Clusterstrahl auf die Probe zu fokussieren.

Die Ionenoptik wurde von der Vorgängeranlage übernommen [26]. Sie wurde nach Berechnungen der Ionen-Trajektorien mit dem Ionenoptik-Simulationsprogramm Simion 3D erstellt. Eine elektrostatische Linse<sup>a</sup>, die sich ähnlich einer optischen Linse

<sup>a</sup> Oft werden im Laboralltag die einzelnen Ringe, aus denen die elektrostatische Linse besteht, auch Linse genannt, zum Beispiel, wenn von der Linsenspannung gesprochen wird. Die Linsengruppe wird dann *stack* genannt.

verhält, besteht aus drei Metallringen, die im gleichen Abstand zueinander angeordnet werden (Abbildung 3-17). Eine Linsenwirkung – die Bündlung der Ionen – erhält man, wenn die beiden äußeren Ringe mit Masse verbunden sind und nur der Mittlere mit einem Potential versehen wird. Um genauere Manipulationsmöglichkeiten des Clusterstrahls zu erhalten, liegen an den meisten Ringen unabhängige Spannungen an. Da weniger Netzteile als Ringe zur Verfügung stehen, werden bei unwichtigen Linsengruppen die äußeren Ringe mit nur einem Netzteil versorgt.

Neben der Einstellung der Quellenparameter ist die Optimierung der Ionenoptik maßgeblich für einen hohen Clusterstrom verantwortlich. Die genaue Vorgehensweise zur Optimierung der Ionenoptik ist in Abschnitt 3.8 beschrieben.

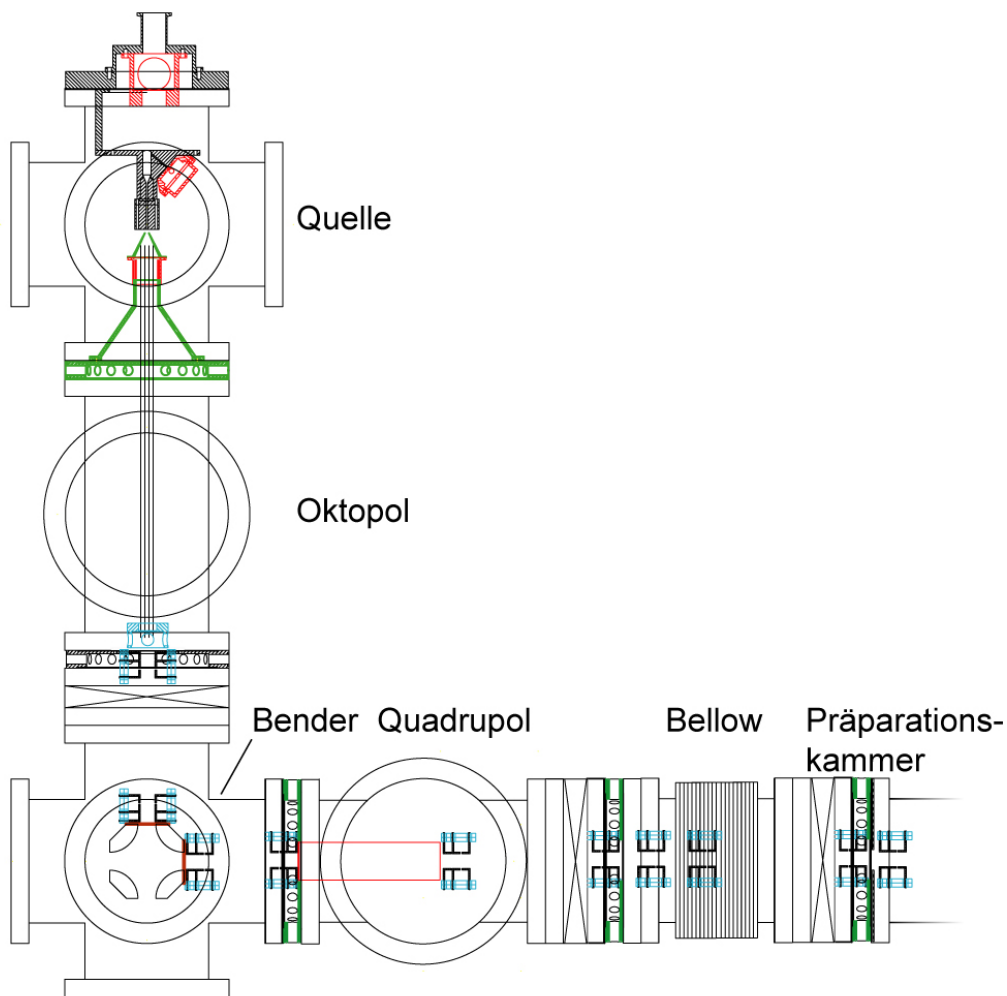
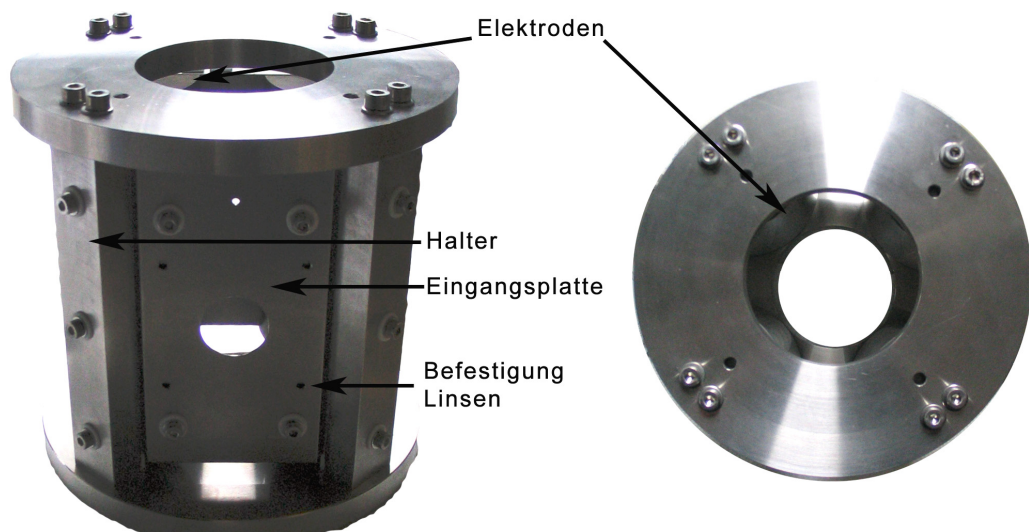


Abbildung 3-13 Ionenoptik der Clusteranlage

### 3.5 Benderkammer

Durch einen UHV-Schieber trennbar, schließt die Benderkammer an die Oktopolkammer an. Sie bildet, getrennt durch ein *pinhole*, die nächste Pumpstufe. Die Trennung zur Quadrupolkammer ist mit dem Quadhalter realisiert, welcher jedoch den Gasaustausch zwischen den Kammern nicht so gut unterbindet, wie ein Skimmer oder *pinhole*. Durch die letzte Linse der Oktopolkammer wird der Clusterstrahl gebündelt durch den Schieberbereich geführt. In der Benderkammer werden die Clusterionen vom nächsten Linsenbündel in den Bender fokussiert.

Der Bender hängt im Mittelpunkt einer kreuzförmigen Vakuumkammer. Seine Aufgabe ist die Umlenkung des Clusterstroms um  $90^\circ$ . So werden die ungeladenen Cluster von den Ionen getrennt und die Flugbahn der Clusterionen verlässt die Laserstrahlachse. Die ungeladenen Cluster bewegen sich gerade durch die Kammer und treffen an deren Ende auf eine verschiebbare Glasplatte. Auch werden die entgegengeladenen Ionen (zurzeit ist die Anlage auf Kationen eingestellt) in die andere Richtung abgelenkt. Die Glasplatte schützt das Quarzglas Fenster, durch den der Laserstrahl in die Kammer gelangt. Sie kann von außen verschoben werden, um das aufgebrachte Material aus dem Strahlgang zu bewegen.



**Abbildung 3-14 Bender**

Die vier Elektroden sind isoliert an den Haltern befestigt. Die Kontaktierung erfolgt über die Schrauben. An den Ein- und Ausgangsplatten hängen Linsenpakete. Der Bender hängt an vier Gewindestangen, genau in der Mitte der Kammer. Da die Linsen tief in die Arme des Kreuzes reichen, können sie erst nach dem Einbau des Benders angebracht werden. Dies muss auch beim Ausbau beachtet werden. Die großen Öffnungen oben und unten dienen zum besseren Pumpen.

Der selbstgebaute Bender ist ein Quadrupol-Deflektor, der auf dem Design von Zeman basiert. Zeman zeigt in [28], dass ein zweidimensionales Quadrupolfeld einen Ionenstrahl ohne große Verbreiterung um  $90^\circ$  krümmen kann. Anstelle der für ein

solches Feld notwendigen hyperbolischen Elektroden, werden kreisrunde, nach Näherungen aus [29], eingesetzt. Bei der optimalen Wahl der Spannungen wird eine Transmission von bis zu 90 % erreicht. An den Ein- und Ausgängen des Benders befinden sich elektrostatische Platten mit einem Loch. Mit ihnen kann der Ionenstrahl vor dem Eintritt in das Quadrupolfeld noch einmal manipuliert werden. Die vier Benderelektroden werden überkreuz mit der gleichen Spannung versorgt. Sie bestehen komplett aus Edelstahl. Deshalb besitzen sie eine, im Vergleich zu den Linsen, hohe Kapazität und reagieren somit träger auf Änderungen des Potentials.

Die Spannungsversorgung in dieser Kammer erfolgt nicht durch einzelne Durchführungen, wie bei den *zero land*-Flanschen der anderen Kammer, sondern durch eine vakuumtaugliche, 25-polige D-Sub<sup>a</sup> Verbindung. Die BNC-Kabel aus den Netzteilen werden in einen D-Sub Stecker überführt. Nun kann die Spannungsleitung über ein normales Kabel zur Vakuumkammer verlaufen. Das bietet den Vorteil günstiger und kompakter Kabel. Der Nachteil ist, dass die Adern der Leitungen nicht mehr einzeln geschirmt sind und nur noch einen gemeinsamen Außenschirm besitzen. Die einzelnen Adern können sich bei Spannungsänderungen gegenseitig beeinflussen. Über eine kleine Box, an die der 25-polige Stecker angedockt wird, können die Spannungen verteilt werden. Die zehn, in der Benderkammer benötigten, Potentiale werden überbrückt und so direkt über die Box in die Kammer geleitet. Die anderen Spannungen werden durch Mini-Bananenstecker abgegriffen und mit den Durchführungen an den anderen Kammern verbunden. Hinweise zum Einstellen der Spannungen sind im Abschnitt 3.8 zu finden.

An dem Ausgangsblech des Benders ist, wie am Eingangsblech, eine isolierte Linsengruppe befestigt. Sie überführt den Ionenstrom direkt in die nächste Linsengruppe, die an dem Quadrupol-Massenselektor befestigt ist.

## 3.6 Quadrupolkammer

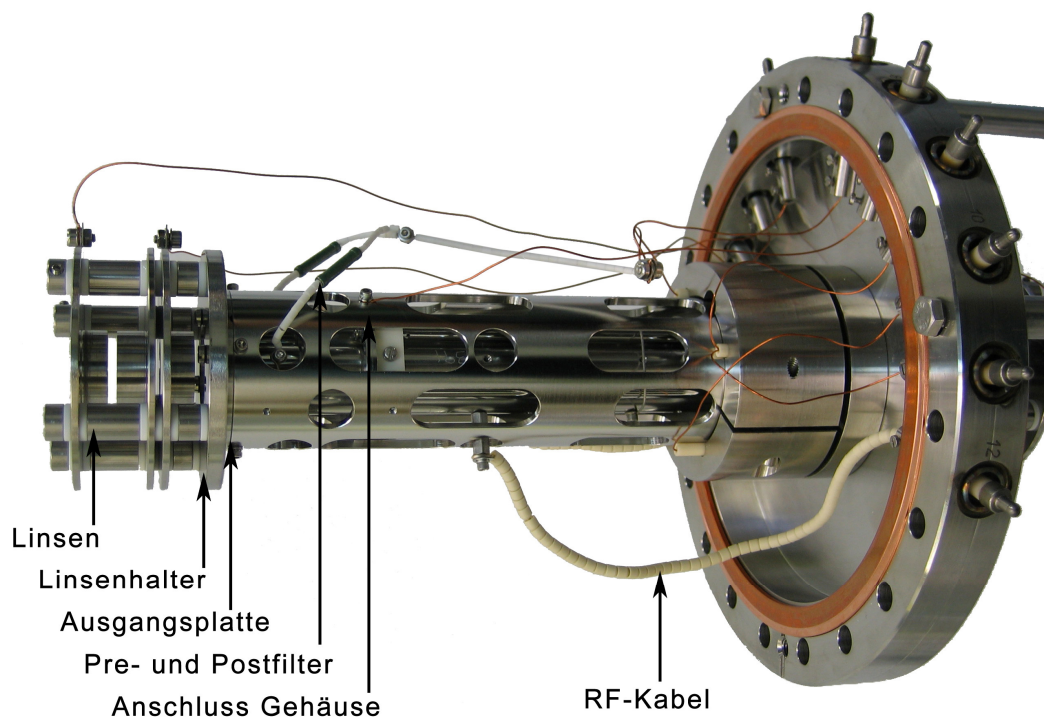
Der Ionenstrom gelangt durch eine fokussierende Eingangslinse in den Quadrupol („MAX 4000“ der Firma Extrel), in dem er massenselektiert wird. Der Quadrupol wird mit einer Frequenz von 880 kHz betrieben und selektiert im Massenbereich von 10 bis 4000 amu. Direkt über der Vakuumkammer befinden sich die Spannungsversorgung und die Hochfrequenzerzeugung des Quadrupols. Die Steuerung erfolgt über einen Controller („Merlin Mainframe 5500 Series“ von Extrel) mit einer PC-Software. (Die Software „Merlin“ läuft gleichzeitig mit der Lasersteuerungssoftware auf einem PC.) Der Controller stellt 8 weitere Netzteile zur Verfügung, die vom PC aus gesteuert werden können. Sie werden für das

---

<sup>a</sup> D-Sub von *D subminiature*, ein gebräuchliches D-förmiges Steckersystem, oft Sub-D genannt.

Linspaket direkt vor dem Quadrupol und den inneren Ionenoptikelementen genutzt. Der Quadrupol besitzt, neben den vier namensgebenden Stangen zur Massenselektion und den Ein- und Ausgangsplatten (*entrance-* und *exit-plate*), noch einen *pre-* und einen *post-filter*. Beide werden nur von einem Netzteil versorgt. Auch das Gehäuse (*mount*) des Quadrupols kann mit einem Potential versehen werden. Es wurde jedoch letztendlich auf Masse gelegt, da kein positiver Effekt auf die Massenselektion oder Ionenleitung beobachtet werden konnte.

Für die Massenselektion sind sehr hohe Spannungen erforderlich. Aus diesem Grund darf der Quadrupol nur im Vakuum in Betrieb genommen werden. Sonst kommt es zu Überschlügen, die die Verkabelung oder Elektronik beschädigen.



**Abbildung 3-15 Quadrupol**

Die Befestigung erfolgt über den am Flansch sitzenden Klemmring. Die vier Keramikröhrchen isolieren den Ring und führen Anschlusskabel auf die andere Flanschseite. Dort befinden sich die Linsen und die Eingangsplatte. Die Aussparungen im Gehäuse dienen zum besseren Pumpen.

Der Einbau erfolgt über einen massiven Klemmring, in den der Quadrupol befestigt wird. Die Isolation erfolgt über vier Keramikröhrchen, die auch zur Führung der Anschlussleitungen der Eingangslinsen dienen. Als Zuleitungen für die Quadstäbe werden silberbeschichtete Kupferadern benutzt, die mit Keramikperlen isoliert sind. Die Verlegung dieser Kabel erfordert Umsicht, da sie wegen der hohen Frequenzen und Spannungen nicht die Zuleitungen der Linsen kreuzen oder zu nah an anderen Teilen verlegt werden sollten, um Kurzschlüsse und Beeinflussungen zu vermeiden. Zu beachten ist auch, dass die Kabel im Vakuum sowie die äußeren Kabel zum Schwingkreis des Quadrupols gehören. Werden sie gekürzt, verändert sich die

Resonanzfrequenz des Systems und es muss neu abgeglichen werden. Der Abgleich erfolgt über zwei regelbare Kondensatoren auf der Rückseite der Stromversorgung. Als Regelgröße dient der *feedback current*, den das Gerät in seiner Teststellung<sup>a</sup> ausgibt. Ist dieser zu gering (<16 mA), kann der Quadrupol nicht bis zu seiner maximalen Masse selektieren.

Mit einem Massenspektrum kann die Massenverteilung und die Güte der Massenselektion beurteilt werden. Dazu ist entweder ein Kanalelektronenvervielfacher (*channeltron*) hinter dem Ausgang des Quadrupols zu befestigen (Abbildung 3-4) oder das Picoamperemeter mit dem Steuerrechner des Quadrupol zu verbinden. Eine Software steuert dann die Massenselektion und zeichnet gleichzeitig den Strom des Amperemeters auf.

Nach dem Linsenpaket, hinter der Quadrupol Austrittsplatte, durchläuft der Ionenstrom eine Strecke von circa 17 cm ohne elektrostatische Führung. Erst nach dem Passieren des nächsten UHV-Schiebers, wird der Ionenstrom im Bellow wieder aktiv geführt.

### 3.7 Bellow

Der Bellow ist ein metallischer Faltenbalg, der den Übergang von der Clusteranlage zur Präparationskammer der UHV-Anlage bildet. Seine primäre Aufgabe ist die Vibrationsisolierung. Er wird von beiden Seiten von UHV-Schiebern begrenzt, wobei der Schieber zur Präparationskammer nur zur Clusterdeposition geöffnet wird.

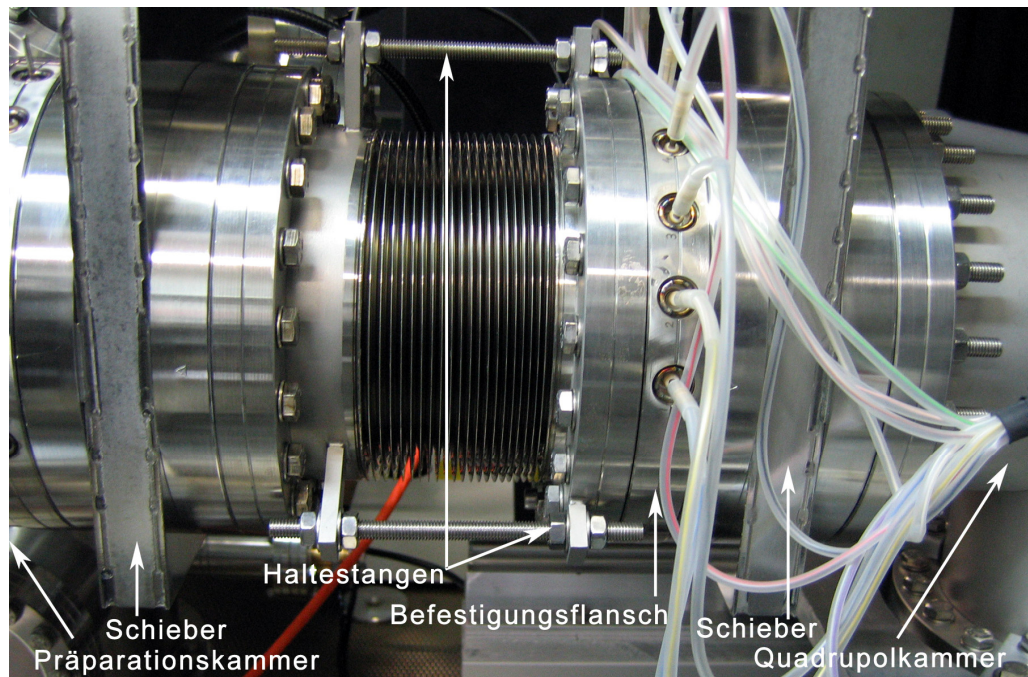
Sind beide geschlossen, kann der Bellow entfernt werden, ohne dass das Vakuum in der Anlage beeinträchtigt wird. Dies wurde geplant, um die Vibrationsisolation weiter zu erhöhen und STM-Aufnahmen mit laufenden Turbopumpen zu gewinnen. Nach der Fixierung der Anlage mit dem Fußboden, spielte die Vibrationsübertragung über den Bellow nur noch eine untergeordnete Rolle. Im Zweifelsfall ist es zielführender und schneller, die Turbopumpen auszuschalten. Das Einschalten und Hochfahren der Turbopumpen dauert insgesamt eine Stunde. Der Einbau des Bellows mit seinen zwei Kupferdichtungen ist ähnlich zeitaufwendig.

Für den Fall, dass der Bellow unter Atmosphärendruck steht und in beiden Kammern UHV herrscht, gibt es an dem Schieber an der Quadrupolkammer einen separaten Anschluss zum Abpumpen. Über den separaten Anschluss kann der Bellow abgepumpt werden, damit beim Öffnen des Schiebers die UHV-Kammern nicht schlagartig mit Luft geflutet werden.

---

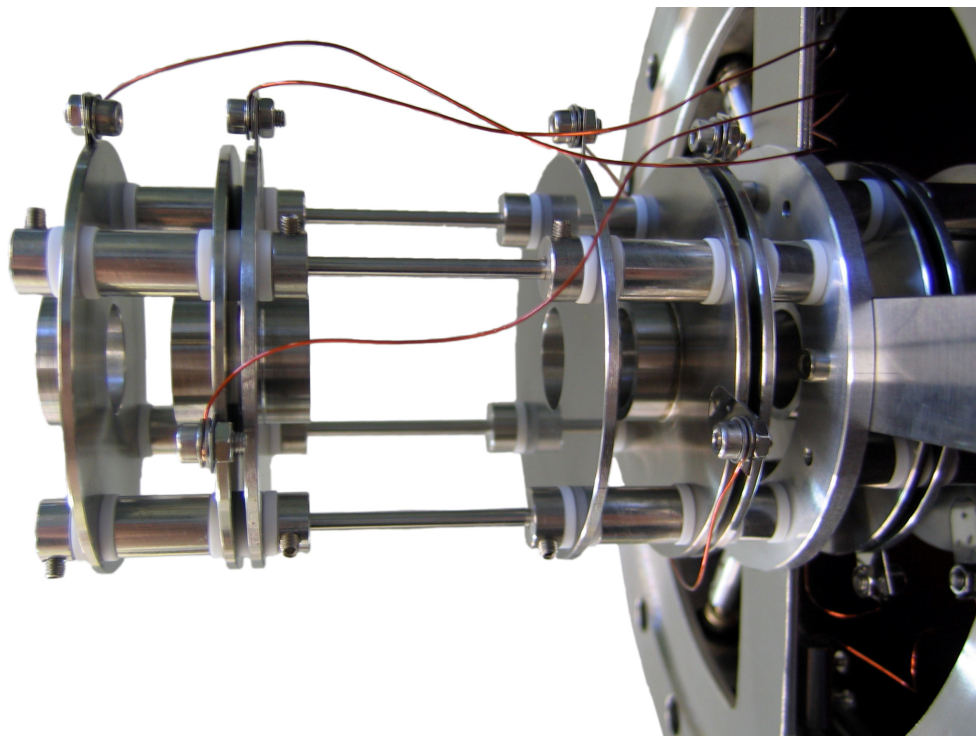
<sup>a</sup> Der Testmodus ist nur kurz zu verwenden.





**Abbildung 3-16 Bellow**

Zum Herausnehmen kann der Bellow auf seiner minimalen Länge mit den Haltestangen fixiert werden.



**Abbildung 3-17 Ionenoptik im Bellow**

Die Linsenpakete sind im Allgemeinen wie das rechte Paket, mit gleichen Abständen zwischen den Metallplatten aufgebaut. Um den größeren Abstand zum nächsten Flansch besser zu überbrücken, zeigen die Ringe beim linken Linsenpaket nach außen.

Der Bellow muss ebenfalls zu Servicezwecken am Quadrupol ausgebaut werden. Erst ohne den Bellow kann die Quadrupolkammer auf den Schienen weit genug zurückgefahren werden. Dann wird die gesamte Kammer gedreht, um den Quadrupol mitsamt Ionenoptik herauszuholen.

Im Bellow sind drei Linsenpakete angebracht. Eines ist am Flansch in Richtung Schieber, die anderen beiden sind an langen Haltestangen, in den Bellow hineinschauend, angebracht. Zwischen Ausgang Quadrupol und Eingang Bellow geht, trotz großem Abstand, nur wenig Strom verloren. Der Strom kann ohne große Verluste durch den Bellow geführt werden, doch die vielen Linsen führen zu zeitaufwändigen Einstellungen. Der gleiche Erfolg könnte auch mit wenigen, aber längeren Linsen erreicht werden.

Hinter dem Schieber zur Präparationskammer befindet sich eine Lochblende, die den Druckbereich zur Kammer trennt. An dieser Blende ist ein letztes, isoliertes Linsenpaket angebracht, das den Clusterstrom auf die Probe im Manipulator fokussiert.

Positionierung und Bündelung der Cluster würden sich verbessern, wenn statt eines Ringes als abschließendes Element ein Kegelstumpf verwendet würde. Die Länge dieses letzten Linsenelements müsste so gewählt werden, dass es direkt vor der Probe endet. Die Größe der Öffnung wäre der Probendurchmesser. Damit müsste die Probe nur vor dem Element platziert werden und die Fokussierung würde durch die neue Linsengeometrie geschehen.

### **3.8 Allgemeine Hinweise zum optimalen Betrieb der Clusteranlage**

Die notwendige Erfahrung, um einen optimalen Betrieb der Anlage unter Berücksichtigung zugrundeliegender physikalischer Mechanismen zu gewährleisten, kann erst im Laufe von Monaten erlangt werden.

Einige der wesentlichen Grundlagen wurden bereits beschrieben. Weitere werden im Folgenden dargelegt. In diesem Abschnitt werden die häufigsten Fehlerquellen angesprochen und Hinweise auf einen stabilen Betrieb gegeben. Des Weiteren wird die Optimierung der Ionenoptik besprochen.

Das schon oft herangezogene Maß für den optimalen Betrieb ist die Größe des Clusterstroms. Der meist nur mehrere Nano- bis Picoampere umfassende Strom wird mit einem Picoamperemeter (6487 Picoampmeter/Voltage Source der Firma Keithley) gemessen. Die Messung eines so kleinen Stroms benötigt ein spezielles Kabel. Es handelt sich um ein doppelt geschirmtes Kabel im Koaxialaufbau mit einem Triax-Stecker an der Messgeräteseite. Der äußere Schirm ist mit der Masse verbunden. An dem Inneren liegt eine Spannung in Höhe der Messspannung, die an

der Signalader anliegt. Diese Spannung wird über ein separates Kabel eingebunden, das über zwei Bananenstecker vom Messgerät versorgt wird. Beim anderen Kabelende gibt es zwei unterschiedliche Ausführungen. Ein Kabel hat zwei Krokodilklemmen: eine Rote, um den Messkontakt herzustellen und eine Schwarze für den Massekontakt. Um die vielen Einflüsse beim Messen des Clusterstroms auf der Probe zu umgehen, wurde zusammen mit der Elektronik- und Mechanikwerkstatt ein neuer Stecker zum Anschluss an den Manipulator entwickelt.

Der Strom kann im Prinzip überall gemessen werden, wo auch eine Spannung in der Kammer anliegt. Das betreffende Kabel wird zuerst vom Netzteil getrennt, dann von der Kammer entfernt. Das Messgerät wird über die Krokodilklemme mit der Stromdurchführung verbunden. Es gibt einige Platten, an denen umliegende Prozesse die Messwerte mit großem Rauschen oder Fehlern versehen. Die Messungen hinter den großen RF-Quellen (Quadru- und Oktopol) und am Skimmer sind sehr schwierig. Bei Problemen sollte auch der Sitz der Krokodilklemme überprüft werden. Diese darf nur an dem Pin anliegen und nicht die Kammer berühren.

Wird der Clusterstrom an der Probenposition über den Manipulator gemessen, müssen alle nicht benötigten Kabel entfernt werden. Für diese Messung befindet sich eine leere Standard Omicron Probenplatte in der UHV-Kammer. Sie muss sich während der Messung im Manipulatorkopf befinden. Dadurch wird das Elektronenstoßfilament vor der Bedeckung mit Clustermaterial geschützt. Die Probe befindet sich im Kontakt mit dem Mo-Block und kann von außen über seinen Pin, mit dem geeigneten Kabel, gemessen werden.

Zu Beginn der Optimierung ist zu beachten, dass die Clusterquelle, mit allen Geräten, eingeschaltet und ca. 15 Minuten warm werden muss. Bevor mit dem Optimieren der Ionenoptik begonnen wird, müssen die Quellenparameter, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, eingestellt werden. Diese Werte sind während des gesamten Prozesses im Auge zu behalten. Sie haben einen sehr starken Einfluss auf den Gesamtstrom. Bei unbemerkten Änderungen dieser Parameter, zum Beispiel Druckverlust in der Quellenkammer, kann es zur Fehleinstellung der Ionenoptik kommen.

Bei der Optimierung der Ionenoptik wird der Clusterstrom mit ca. -100 V auf die Messplatten, zum Beispiel ein Linsenpaket, beschleunigt. Durch die Beschleunigungsspannung wird der Großteil der Cluster erfasst, die sich in dem Bereich um die Platte befinden. Wird der Strom an der Probenposition gemessen, so ist die gleiche Spannung wie zur beabsichtigten Deposition zu wählen.

Da die angelegte Messspannung einen anderen Wert hat als die Linsenspannung am Messpunkt, ist die während der Messung vorliegende Potentialform anders als später bei der Deposition. Daher ist es empfehlenswert, nicht die gesamten Netzteilspannungen für diese eine (Mess-)Stelle perfekt einstellen zu wollen. Es ist sinnvoller, den Strom nur so weit zu erhöhen, dass an der nächsten Linsengruppe

gemessen werden kann. Bei einer zu genauen Einstellung werden die Cluster durch die vorherigen Linsen auf die Messlinsen gelenkt. Doch im normalen Betrieb soll der Ionenstrahl durch die Linsen gelangen. Am zweckmäßigsten werden die Linsenspannungen eingestellt, wenn der Clusterstrom an der Probenposition gemessen werden kann.

Beim Einstellen der Spannung wird normalerweise chronologisch vorgegangen, also in oder gegen die Clusterstromrichtung. Es wird versucht, die Spannung, die den maximalen Clusterstrom bringt, zu finden. Manchmal ergeben höhere Spannungen (>250 V) etwas höhere Ergebnisse als ein zweites Maximum bei geringer Spannung. Ist die Stromdifferenz nur gering sollten dann dennoch die geringeren Werte gewählt werden. Sonst können sich die hohen Werte aufschaukeln und die Cluster bekommen eine zu hohe kinetische Energie. Normalerweise liegen die äußeren Platten einer Linsengruppe auf ähnlichen Potentialen.

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, beschleunigt der Gleichspannungsanteil des Oktopols die Clusterionen. Der gleiche Effekt wird auch mit einer höheren Spannung (~220 V) am folgenden *pinhole* erreicht. Dann beträgt die Oktopolspannung nur wenige Volt. Bei den letzten Einstellungen wurde die hohe Spannung am *pinhole* gewählt.

Das nächste Element ist der Bender. Das Verhältnis der beiden Elektrodenspannungen liegt bei ca. 1:10. Die Elektroden bilden mit den Ein- und Ausgangsblechen eine Einheit. Wird die Spannung eines dieser Elemente verstellt, müssen die anderen auch überprüft werden. Die Benderelektroden reagieren viel träger auf Änderungen als normale Linsenelemente. Auch haben sie eine leichte Massenselektionswirkung. Wird mit dem Quadrupol eine neue Masse selektiert, sollten, nach der Optimierung der Quellparameter, die Einstellungen des Benders als nächstes Element überprüft werden.

Abschließend wird auf die Nichtreproduzierbarkeit der Clusterstromwerte beim Einstellen hingewiesen. Sie können nicht immer mit dem Zurückstellen einer Spannung wiederhergestellt werden. Wenn zum Optimieren eine Spannung verstellt wird und diese auf ihren Ursprungswert zurückgestellt wird, ist der Clusterstrom nur selten ähnlich hoch wie zur Beginn der Optimierung.

Nach erfolgreicher Optimierung sollten die Spannungswerte in das Laborbuch übertragen werden. Die Netzteile verlieren wohl selten ihre Einstellung, aber bei einem Netzteildefekt wären die Werte verloren. Es bleibt einem die Möglichkeit, größere Veränderungen auszuprobieren und bei Misserfolg auf bekannte Werte zurückzukehren.

Die Optimierung der Quelle sollte auf ungefähr 4 Stunden am Stück begrenzt werden, da sich Quelle und andere Bauteile durch fehlende Kühlung verziehen können. Dies ist sehr deutlich an der Spannung des Piezopulsers zu sehen, die

während der Optimierung nachgeregelt werden muss. Ab einer bestimmten Laufzeit und einer damit einhergehenden Temperaturerhöhung verhält sich die Quelle so instabil, dass beim weiteren Optimieren die Werte der Spannungen eher verstellt, als eingestellt werden. Im Vakuum dauert das Abkühlen der Quelle eine Nacht. Wird die Quelle noch am selben Tag benötigt, muss die Kammer belüftet und der Quellenflansch ausgebaut werden, um die Kühlung zu beschleunigen.



## 4 EXPERIMENTELLE TECHNIKEN

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Techniken zur Oberflächenanalyse, die im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebaut oder benutzt wurden. Jedes Unterkapitel behandelt dabei eine Technik. Diese wird kurz theoretisch erklärt. Es folgen detaillierte Ausführungen zur Benutzung der Geräte und den entwickelten Standardprozeduren.

Auch wenn verschiedene Techniken der Oberflächenanalyse verfügbar sind, ist das Labor auf lokale Sondenmethoden spezialisiert. Daher sind die Erläuterungen zum STM (4.1) und AFM (4.2) sehr ausführlich. Die Grundzüge der Spitzenpositionierung (4.1.2.1) und der Spitzeneinflüsse (4.4) sind bei beiden Techniken gleich. Sie sind deshalb nicht in beiden Abschnitten zu finden. Beide Techniken ermöglichen eine Vielzahl von weiteren Anwendungen (lokale Magnetfeldmessung, verschiedene Spektroskopiearten, Atommanipulation etc.), die während der Arbeit nicht genutzt wurden. Einen ausführlichen und zeitgemäßen Überblick über STM und AFM gibt J. Chen in seinem Buch [30]. Er beschreibt auch detailliert die genutzten Techniken zur Vibrationsisolation, zum mechanischen Aufbau und die Elektronik. Eine Einführung in die verschiedenen Mikroskopie- und Spektroskopiearten mit lokalen Sonden findet man in den Büchern von R. Wiesendanger [31,32].

Da die verwendeten Steuerungsprogramme durchgängig in englischer Sprache vorliegen, wird bei der Erklärung von Einstellungen die englische Bezeichnung benutzt. Nur wenn es eine sinnvolle und im Laboralltag gebräuchliche Übersetzung gibt, wird auch diese genannt.

### 4.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Technik des Rastertunnelmikroskops (*scanning tunnelling microscopy*; STM) wurde 1982 von G. Binnig und H. Rohrer vorgestellt [33,34]. Sie bekamen für die Entwicklung des STMs 1986 zusammen mit E. Ruska (Erfindung der Elektronenmikroskopie) den Nobelpreis verliehen. Binnig und Rohrer geben einen interessanten Einblick in ihre Vorgehensweise, die zur Entwicklung des STMs führte und beschreiben die ersten Jahre nach der Veröffentlichung in [35].

Mit der Entwicklung des STMs wurde erstmals die Möglichkeit geschaffen, die bei optischen Mikroskopen durch Beugungsphänomene gegebene Auflösungsbeschränkung zu unterschreiten. Selbst sehr frühe Aufnahmen lösten nanometergroße Strukturen auf [36]. Nur wenige Monate später wurde die atomare Auflösung der  $7 \times 7$  Rekonstruktion von Si(111) präsentiert [37]. Mit modernen Geräten können Atome auf Oberflächen manipuliert und sogar Elektronenwellen in so genannten *quantum corrals* abgebildet werden [38]. Das STM ist somit ein

weiteres Beispiel, wie theoretische quantenmechanische Effekte für Anwendungen in der makroskopischen Welt genutzt werden können.

#### 4.1.1 Theorie des Tunnelns

Der quantenmechanische Effekt des Tunnelns ist die Grundlage für die Rastertunnelmikroskopie. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik, kann ein Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit größer Null eine Potentialbarriere von endlicher Höhe  $V_0$  durchdringen, selbst wenn seine kinetische Energie  $E$  geringer ist als das Potential der Barriere. Dieser Effekt folgt direkt aus dem Wellencharakter eines jeden Teilchens, der von de Broglie entdeckt wurde. In der quantenmechanischen Betrachtung endet die Wellenfunktion des Teilchens nicht plötzlich an der Barriere, sondern fällt exponentiell ab. Bei einer sehr kleinen Barrierenbreite weist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens (Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi|^2$ ) auf der anderen Barrierenseite einen endlichen Wert auf.

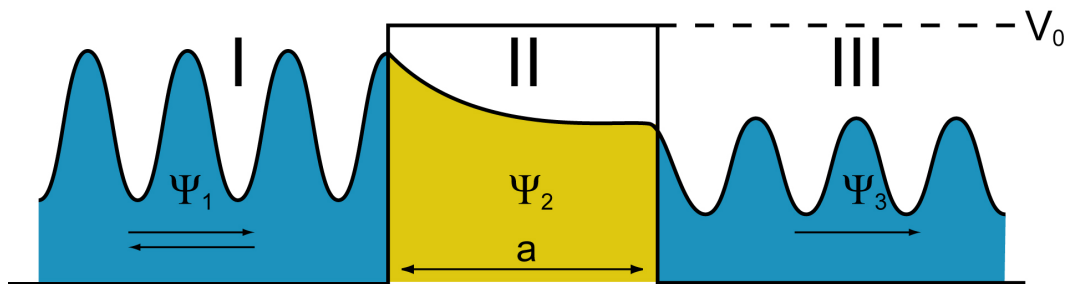


Abbildung 4-1 Das Tunneln eines Teilchens durch eine Barriere

Ein von links ankommendes Teilchen tunnelt durch eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0$  und der Breite  $a$ . Es erscheint rechts von der Barriere mit verminderter Amplitude, aber gleicher Energie (Frequenz).

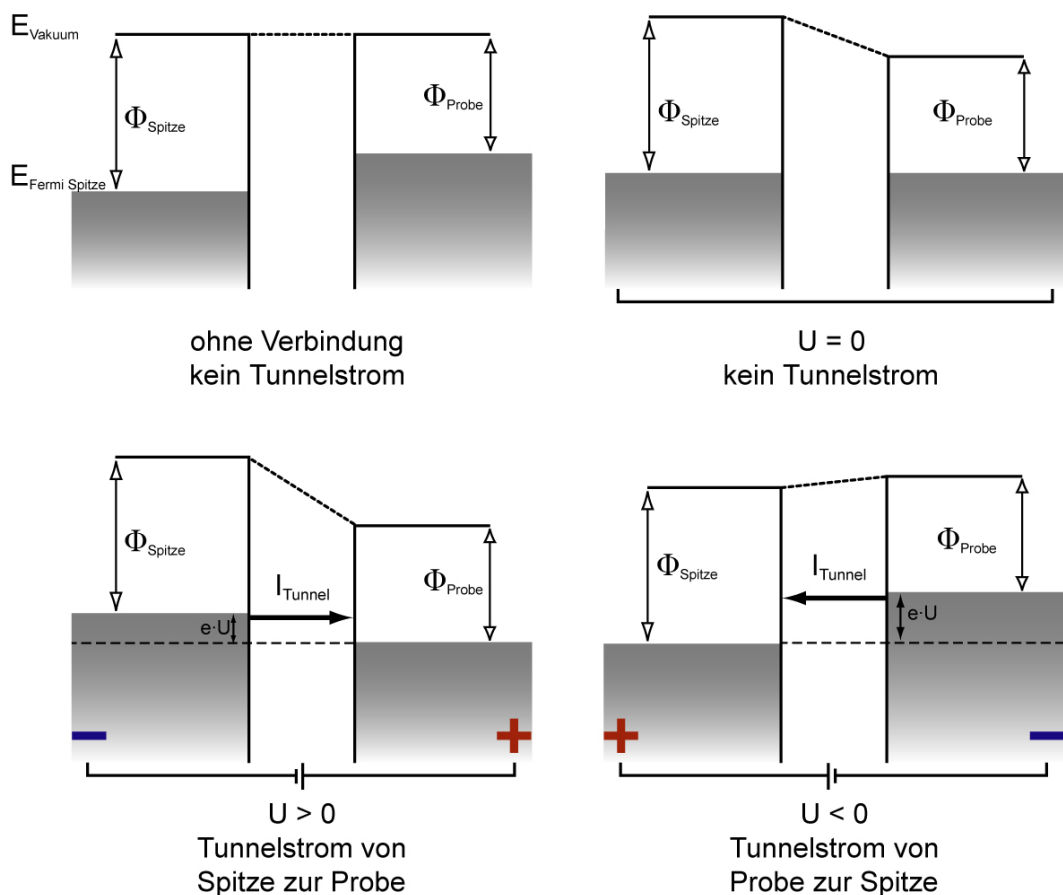
Um die Wahrscheinlichkeit der Teilchentransmission zu berechnen, wird für die drei Bereiche (vor, in und nach der Barriere) die Schrödingergleichungen aufgestellt. Im ersten Gebiet wird die einlaufende und reflektierte Welle betrachtet. Im dritten Gebiet gibt es nur eine auslaufende Welle. Durch Stetigkeits- und Normierungsbedingungen lässt sich die Transmission  $T$  bestimmen. Sie ist in Gleichung (4.1) für eine Teilchensorte der Masse  $M$  gegeben. Eine ausführliche Herleitung ist zum Beispiel in [30] zu finden.

$$T \propto e^{-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (4.1)$$

Entscheidend für die STM-Technik ist die exponentielle Abhängigkeit der Transmission von der Barrierenbreite  $a$ .



In einem Rastertunnelmikroskop wird eine feine, leitfähige Metallspitze wenige Nanometer über der zu untersuchenden Probenoberfläche positioniert. Der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche stellt dabei die Barrierenbreite dar. Erst beim Anlegen einer Spannung kann ein kleiner Tunnelstrom (nA bis pA) gemessen werden (Abbildung 4-2). Dieser Tunnelstrom ist nach Gleichung (4.1) exponentiell vom Abstand der Spitze zur Probe abhängig. Das bedeutet, dass mit der Bewegung der Spitze über die Oberfläche und daraus resultierenden Abstandsänderungen, zum Beispiel durch eine Stufenkante auf der Oberfläche, eine messbare Änderung des Tunnelstroms einher geht. Wird der Abstand um  $1 \text{ \AA}$  verändert, so ändert sich der Tunnelstrom um etwa eine Größenordnung.



**Abbildung 4-2 Darstellung Tunnelprozess bei verschiedenen Spannungen**

Sind Spitze und Probe verbunden, gleicht sich das Fermi-niveau der beiden Metalle an. Erst beim Anlegen einer Spannung beginnen die Elektronen zu tunneln.

Auf den ersten Blick erscheinen die mit einem STM aufgenommenen Abbildungen, wie die Oberflächentopographie der Probe. Diese Annahme gilt näherungsweise nur für flache Proben aus einem Material. Schon die oben gegebene einfache Erklärung zeigt, dass nicht die Topographie abgebildet wird, sondern Flächen gleicher Tunnelwahrscheinlichkeiten.

Die genauere, theoretische Betrachtung des STM-Tunnelprozesses liefert die Komponenten, die in die Tunnelwahrscheinlichkeit einfließen und ermöglicht so die

Interpretation von STM-Abbildungen. Sie basiert auf der zeitunabhängigen Störungstheorie erster Ordnung des Mehrteilchen-Tunnelns von Bardeen [39]. Er beschreibt Tunnelexperimente in Systemen aus Metallen und Isolatoren. Tersoff und Hamann spezialisierten die Theorie auf das Metallspitze-Oberflächensystem, bei dem das letzte Spitzenatom ein  $s$ -Orbital trägt [40,41]. In dem Modell werden Spitze und Probe zunächst als ungestörte Systeme betrachtet. Erst das Anlegen einer negativen Spitzenspannung übt eine Störung auf das System aus. Sie ermöglicht den Übergang eines Spitzenelektrons in die Probe. In ihrer Betrachtung gehen sie von kleinen Spannungen und einer Fermiverteilung am Nullpunkt aus.

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_S(\varepsilon - eU) \rho_P(\varepsilon) T(\varepsilon, eU) d\varepsilon \quad (4.2)$$

Ihr Ergebnis für den Tunnelstrom in Formel (4.2) beruht auf der Näherung einer sphärischen Spitzensymmetrie mit dem Radius  $R$ . In den Transmissionskoeffizienten  $T(\varepsilon, eU)$  geht der Abstand  $a$  zur Probe ein. Des Weiteren gehen die Zustandsdichten  $\rho$  und die Austrittsarbeiten  $\Phi$  der Spitze und der Probe in die Formel ein.

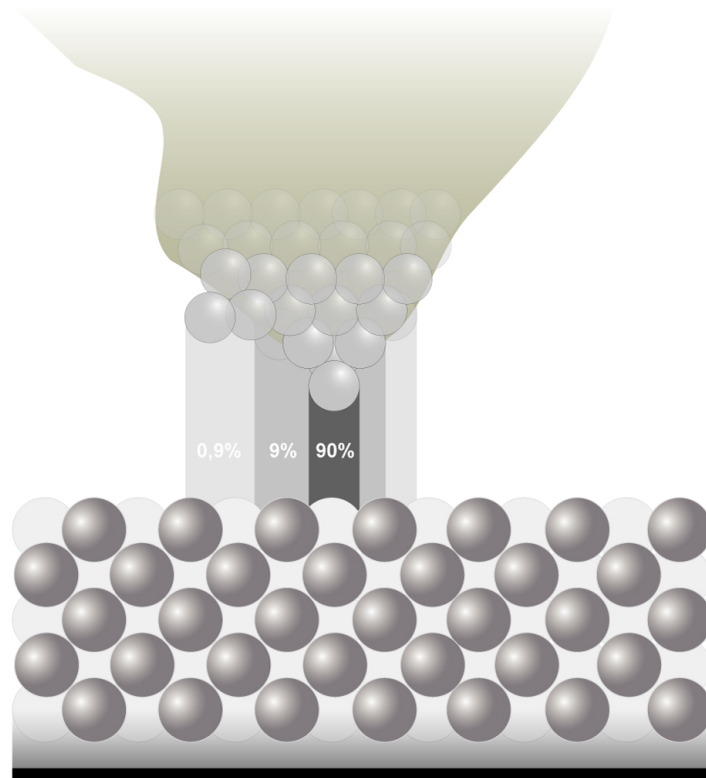
Nach Formel (4.2) ergibt sich der Tunnelstrom aus einer Faltung der Zustandsdichten der Spitze und der Probe im Energiefenster zwischen der Fermienergie und  $E_F - eU$ . Eine Erweiterung der Theorie ermöglicht die Betrachtung komplexerer Spitzengeometrien [42].

$$T(\varepsilon, eU) = e^{-\frac{2(a+R)}{\hbar} \sqrt{2m(\Phi_S + \Phi_P)/(2 - \varepsilon + \frac{1}{2} eU)}} \quad (4.3)$$

STM-Aufnahmen zeigen nach Formel (4.3), bei angenommener konstanter Zustandsdichte der Spitze, die lokale Zustandsdichte (*local density of states*; LDOS) der Probe. Für viele Oberflächen ist die Topographie gleich der LDOS. Sobald Adsorbate auf der Oberfläche betrachtet werden, muss in die Interpretation einfließen, dass der Tunnelstrom von der Zustandsdichte der Elektronen beeinflusst wird. So werden zum Beispiel Moleküle auf der Oberfläche, die eine geringere Zustandsdichte als das Substrat besitzen, wie Vertiefungen dargestellt. Nicht bei allen glatten Probenoberflächen wird die Topographie abgebildet. In den Arbeiten von Tersoff und Hamann [43,44] wurden ihre Berechnungen mit Messungen verglichen. Sie haben gezeigt, dass STM-Aufnahmen von Gold die wirkliche Topographie widerspiegeln und dass dies nicht für Aufnahmen des Halbleiters GaAs gilt.

Ein weiterer Punkt ist, dass der Tunnelstrom den Zustandsbereich zwischen der Fermikante und  $E_F - eU$  abbildet. Je nach eingestellter Spannung variiert der Tunnelstrom (bei gleichem Abstand) nach der Besetzung der Zustände. Bei den in Kapitel 7.2 präsentierten Untersuchungen von MgO auf Ag ist dies besonders zu beobachten. So wird eine dünne Isolatorinsel, die bei niedriger Spannung dunkel abgebildet wird, hell dargestellt, sobald mit der Tunnelspannung die Bandlücke des Isolators überwunden wird.

Der exponentielle Abfall des Tunnelstroms ist nicht nur der Grund für die sehr gute Höhenauflösung des STMs, sondern ermöglicht auch eine gute laterale Auflösung. Denn nur die letzten Atome der Spitze haben einen Beitrag zum Tunnelstrom (Abbildung 4-3).



**Abbildung 4-3 Verteilung des Tunnelstroms**

Durch den exponentiellen Abfall des Tunnelstroms in Abhängigkeit zum Abstand zur Oberfläche, bilden nur die letzten Atome der Spitze den Tunnelkontakt.

Über den Einfluss der Spitzengeometrie auf STM- und AFM-Abbildungen wird in Abschnitt 4.4.1 berichtet.

Alle in der Arbeit vorgestellten *local probe*-Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur gewonnen und mit der Auswertesoftware WSxM 4.0 der Firma „Nanotec Electronica S.L.“ bearbeitet [45].

### 4.1.2 STM-Regeltechnik

Um eine komplette Abbildung der Oberfläche im Nanometerbereich zu erhalten, wird die Spitze in einem festen Punktraster (meist 512 x 512 Punkte) über die Oberfläche bewegt. Die Bewegung erfolgt mittels Piezomotoren, deren Funktionsweise genauer im Abschnitt 4.1.2.1 dargestellt wird. Jede Linie wird einmal vorwärts und wieder rückwärts gerastert (*forward* und *backward scan*). So entstehen nach einer Aufnahme zwei Abbildungen je Messkanal, die im Idealfall identisch sind.

Zu Beginn eines Experiments wird die Spitze sehr nah, in einem Abstand von nur wenigen Mikrometern, über der Oberfläche platziert. Bei unserem Aufbau ermöglicht eine Zoomkamera die Beobachtung der Annäherung. Eine spiegelnde Oberfläche erleichtert die richtige Einstellung. Auf dem Monitor können Spitze und ihr Spiegelbild angenähert werden. Bis noch ca. 5 mm Abstand, in der höchsten Zoomstufe der Kamera, zwischen ihnen sichtbar ist. Besonders bei neuen Spitzen ist das tatsächliche Ende der Spitze so fein, dass es nicht mehr aufgelöst wird. Bei diesen sollte ein größerer Abstand eingehalten werden. Die restliche Annäherung übernimmt die Automatik der Matrix-Steuerungssoftware. Dazu werden, je nach Substrat, eine Tunnelspannung und ein Tunnelstrom eingestellt. Die Automatik fährt nun schrittweise die Spitze an die Oberfläche heran und versucht einen Tunnelstrom zu messen. (Die genaue Erklärung des Antriebs findet man in Abschnitt 4.1.2.1.) Sobald ein Strom detektiert wird, vergleicht der Regelkreislauf den gemessenen Wert mit dem vorher gewählten Sollwert. Bei zu geringem Ist-Strom wird die Spitze näher an die Oberfläche gebracht. Ist der gemessene Strom größer als die Vorgabe, wird die Z-Auslenkung der Spitze reduziert. Bei dem Regelkreislauf handelt es sich um einen **Proportional-Integral-Differential-Regler** (PID).

Wird die Spitze über die Oberfläche geführt, hält der Regler den Tunnelstrom möglichst konstant. Damit bleibt der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche gleich. Die Auslenkung des Z-Piezos ist das ausgegebene Topographiesignal. Das zusätzlich aufgenommene Stromsignal – sozusagen das Fehlersignal – zeigt, ob der Wert der Regelungsstärke richtig gewählt wurde. Zu jeder untersuchten Stelle liegen somit vier Abbildungen (2 je Kanal, siehe oben) vor. Dieser Betriebsmodus wird *constant current mode* genannt.

Um aus der angelegten Piezo-Spannung die resultierende Auslenkung zu bestimmen und somit ein Topographiesignal zu erhalten, müssen die Piezos mit einem geeigneten Gitter oder einer Probe kalibriert werden. Das verwendete Gerät wurde vor der Auslieferung im Werk eingestellt. Während dieser Arbeit wurde die Kalibrierung anhand von Stufen auf Ag(001) überprüft (Kapitel 5.2). Die Analyse ergab einen Faktor von 1,13. Stufenkanten werden um diesen Faktor höher abgebildet.

Neben dem *constant current* Modus gibt es einen anderen, gebräuchlichen Betriebsmodus bei dem die Regelungsstärke sehr gering gewählt wird. So reagiert die Regelschleife nur sehr langsam auf Änderungen der Oberfläche. Sie gleicht mit der Z-Auslenkung zum Beispiel nur die Neigung des Substrates aus. Die Strukturen der Oberfläche erscheinen im Stromsignal. Da die Spitze (fast) auf einer Höhe verbleibt, wird der Modus *constant height* genannt. In diesem Modus ist der Tunnelstrom das Messsignal und die Z-Auslenkung das Fehlersignal.

Beide Betriebsmodi haben verschiedene Einsatzgebiete. Der *constant height* Modus wird bei möglichst flachen Oberflächen benutzt und hat den großen Vorteil, dass mit ihm sehr schnell Aufnahmen gewonnen werden können, da nicht auf die Z-Regelung gewartet werden muss.

Bei Untersuchungen von Objekten auf Oberflächen, wie Cluster oder stufige Proben, wird der *constant current* Modus genutzt. Die Gefahr, die Spitze in ein Objekt zu bewegen, ist so viel geringer. Da die Abstandsregelung nicht instantan reagieren kann, müssen die Rastergeschwindigkeiten reduziert werden. In Abbildung 4-4 werden die beiden Modi illustriert.

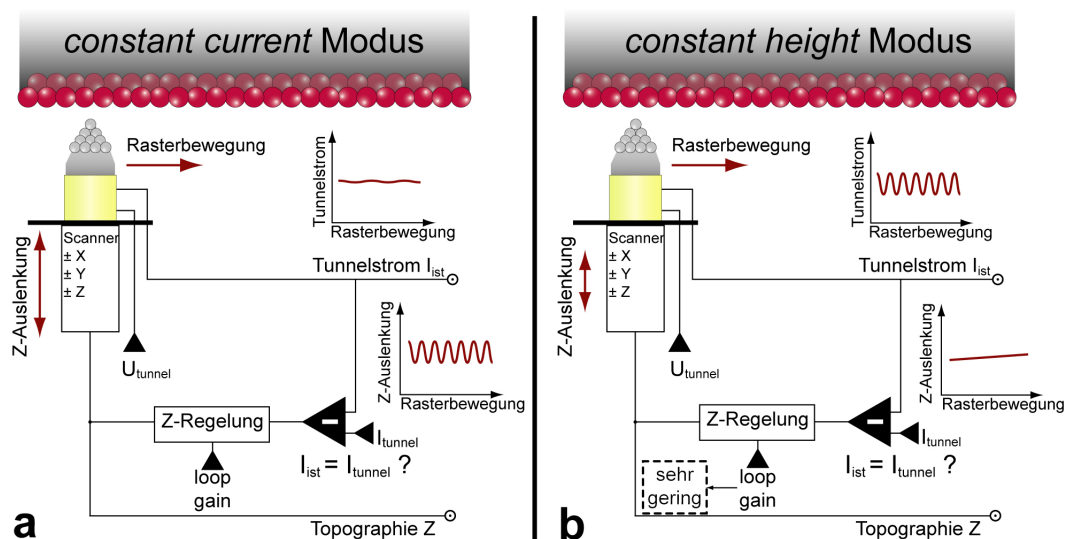


Abbildung 4-4 Darstellung der verschiedenen STM Modi

- constant current* Modus: Durch die ständige Anpassung des Abstandes Spitze zu Oberfläche wird der Tunnelstrom nahezu auf einem Wert gehalten. Das Z-Signal entspricht der Oberflächentopographie.
- constant height* Modus: Der Piezo bewegt sich hier nicht in Z-Richtung oder nur sehr langsam, um gekippte Oberflächen auszugleichen. Durch die Veränderung des Abstandes Spitze zu Oberfläche, ändert sich der Tunnelstrom entsprechend der Topographie.

An Abweichungen der in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung aufgenommenen Bilder können falsch gewählte Rasterparameter erkannt werden:

Die *raster time* ist die Zeit, die die Spitze an einem Messpunkt verharret. Über den *loop gain* wird der Regelkreislauf gesteuert. Die verschiedenen Einstellmöglichkeiten

eines PID-Reglers sind in dem Matrixsystem zu einem Wert zusammengeführt, der in Prozent angegeben wird. Die Umsetzung geschieht intern. Ein guter Startwert für die Spitzenannäherung liegt bei 4 %. (Jedoch kann die interne Umsetzung durch Softwareupdates geändert werden. So reagiert die Regelung in der aktuellen Matrix 2.2 Version anders als bei Matrix 1.0.) Ist der Wert für den *loop gain* zu hoch gewählt, gerät das Regelsystem in einen Schwingungszustand. Dies geschieht, wenn bei kleinen Änderungen der Stromstärke die Spitze zu weit von der Oberfläche weggezogen wird. Die Folge ist ein zu geringer Tunnelstrom, den die Regelung zu kompensieren versucht. Durch die starke Regelung wird der Strom erneut zu hoch und die Regelung greift wieder.

Wird die Regelung zu gering gewählt, werden Kanten von Objekten nicht scharf abgebildet und werfen runde Schatten. Im schlimmsten Fall wird die Spitze nicht schnell genug hochgezogen und berührt Objekte auf der Oberfläche.

Neben der Spannung zwischen Spitze und Oberfläche und dem Tunnelstrom, ist auch die Größe des zu untersuchenden Gebiets (*scanning frame*) ein wichtiger Parameter.

Natürlich beeinflussen sich diese Parameter gegenseitig. So muss der *loop gain* höher gewählt werden, wenn die *raster time* niedrig (schnelles Rastern), oder der *scanning frame* groß ist. Bei kleinen *scanning frames* sind die meisten Proben so flach, dass auch mit geringem *loop gain* schnell gerastert werden kann.

Bei der Veröffentlichung von STM-Aufnahmen werden die Spannungs- und Stromwerte angegeben. Dies liefert Startwerte für weitere Untersuchungen derselben oder ähnlichen Materialien.

#### 4.1.2.1 Piezokristalle – Die Bewegung der Spitze

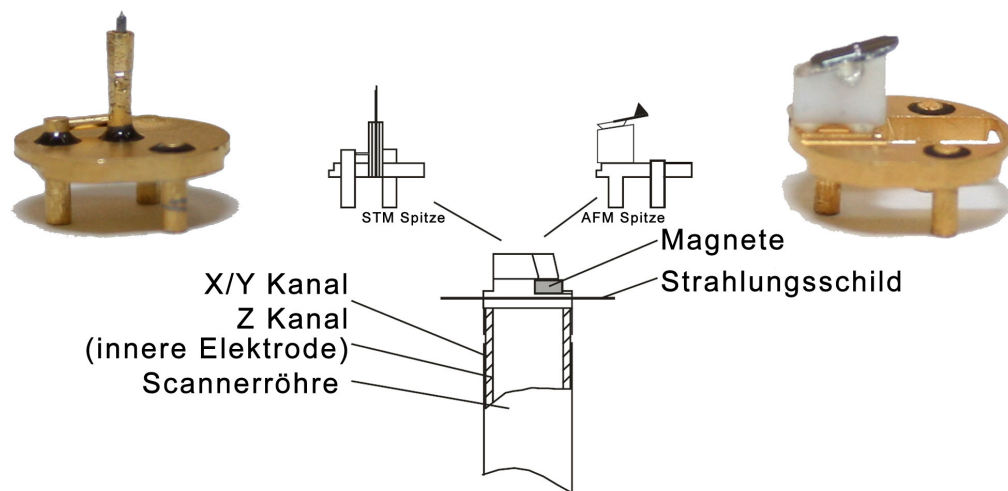
Der Piezoeffekt beschreibt die Erzeugung einer Spannung durch die Verformung eines Kristalls. Durch den Druck auf den Kristall werden Ladungsschwerpunkte getrennt; so entsteht eine Spannung an der Kristalloberfläche. Eine genaue mikroskopische Betrachtung des Effekts wird in [46] gegeben.

Heutzutage werden Piezoelemente vielfältig eingesetzt. Bei Feuerzeugen zum Beispiel erzeugt das Zusammendrücken des Kristalls den Zündfunken zum Entzünden des Gases. Genutzt werden sie auch in Mikrofonen oder Lautsprechern und neuerdings als Hochleistungs-Einspritzdüsen in Automotoren.

Der inverse Piezoeffekt führt beim Anlegen einer Spannung zu einer Ausdehnung des Elements. Diese feindosierbare Bewegung wird für die Positionierung der Spitze genutzt. Die nötige atomgenaue Bewegung ist mit anderen Motorsystemen kaum denkbar. Motoren, die Öl oder Schmiermittel benötigen, sind im UHV von vornherein ausgeschlossen.

Beim STM/AFM gibt es zwei Arten von Antrieben, den Grob- und den Feintrieb. Der Grobantrieb ist ein sogenannter *stick and slip* Motor (haften und gleiten) und ist für die größeren Bewegungen der Spitze zuständig. Bei dem *stick and slip* Motor sitzt

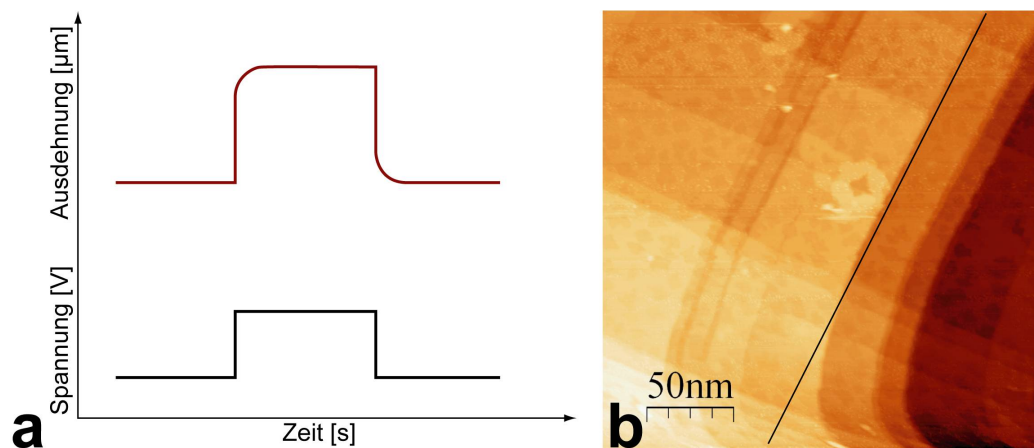
das zu bewegende Objekt auf einem oder mehreren Piezoaktoren. Bewegen sich die Aktoren nun langsam, wird mit ihnen das Objekt durch die Haftreibung bewegt. Bei einer schnellen Bewegung rutschen die Aktoren am Objekt vorbei, das durch seine Trägheit die Position nicht verändert. So werden die Aktoren wieder an ihre Ausgangsposition gebracht. Das Objekt – hier der Scanner mit Spitze – kann um ein Vielfaches des einfachen Piezo-Spielraums bewegt werden. Bei den Piezoelementen wird dieses Verhalten einfach mit einer Sägezahnspannung erreicht. Bei der maximalen Geschwindigkeit (Stufe 10) entsprechen drei Schritte des Grobantriebs ungefähr dem vollen Hub des Z-Piezos im Feinantrieb.



**Abbildung 4-5 VT-AFM/STM-Scanner**

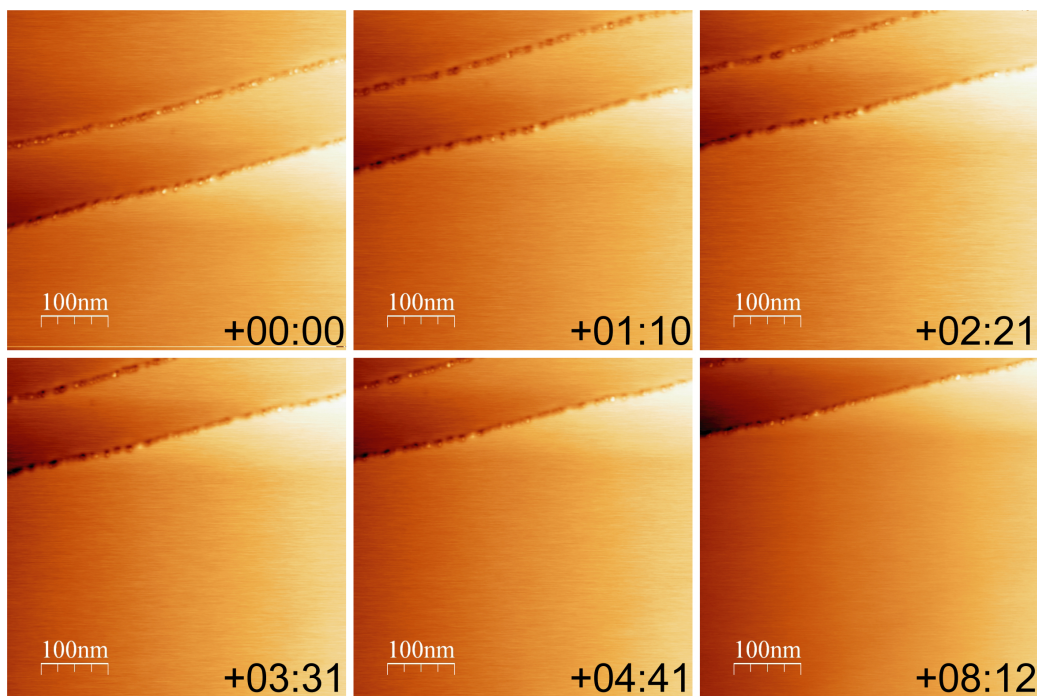
Der Scanner ist für die Aufnahme der Messsonden und für ihre Feinpositionierung zuständig. Er ist aus verschiedenen Piezoelementen zusammengesetzt, die für die verschiedenen Bewegungsrichtungen zuständig sind. Um die Temperatur möglichst konstant zu halten ist ein Hitzeschild angebracht [18].

Die Feinpositionierung geschieht durch den sogenannten Scanner (Abbildung 4-5). Er ist für die Endpositionierung der Spitzen zuständig, die im Gegensatz zum Grobantrieb, reproduzierbar ist. Sie kann mit verschiedenen Piezoelementen, die rechtwinklig zueinander stehen oder durch einen aus mehreren Segmenten bestehenden Röhrenpiezo, realisiert werden. Die Segmente sind für die Bewegung in die verschiedenen Richtungen (X, Y und Z) zuständig. Der im Gerät verbaute Röhrenpiezo hat einen maximalen *scanning frame* von  $10 \mu\text{m}^2$  und einen maximalen Z-Hub von  $1,5 \mu\text{m}$ . Die Auflösung in Z liegt bei optimalen Umgebungsbedingungen bei  $0,01 \text{ nm}$  und besser. Der Röhrenscanner ist auch eine Entwicklung von Binning, die viele Vorteile gegenüber den „Tripodscannern“ hat [47]. So hatte das 1986 vorgestellte Modell einen viel höheren Z-Hub als die üblichen Scanner. Eine höhere Resonanzfrequenz erlaubte schnelleres Rastern und die kleinere Größe ermöglichte den Bau kleinerer STMs. Ein Nachteil des Röhrenpiezos ist, dass sich der Abstand zur Oberfläche, bei Bewegung in X- oder Y-Richtung, verändert und nachgeregelt werden muss.



**Abbildung 4-6 Darstellung Piezo creep**

- (a) schematische Darstellung des Verhaltens eines Piezos beim Anlegen einer Spannung. Dieses Verhalten wird Piezo *creep* (kriechen) genannt.
- (b) Resultat in einem STM Bild: Stufenkante (wirklicher Verlauf schwarz eingezeichnet) und Objekte werden verzerrt dargestellt.



**Abbildung 4-7 Temperaturdrift während des Rasterns**

Mehrere AFM-Aufnahmen über 8 Stunden ohne Positionsänderung. Durch die sogenannte Temperaturdrift bewegt sich die Probe unter der Spitze hinweg. Die Probe war während der gesamten Zeit auf Raumtemperatur. Da die Bilder über Nacht erstellt wurden, ist zu vermuten, dass sich die Probe durch das Abkühlen der Raumluft und damit der UHV-Kammer verzog. Zu beachten ist, dass die abgebildete Fläche recht groß ist. Bei der Untersuchung von kleinen Objekten (wie zum Beispiel Clustern) kann die Temperaturdrift dazu führen, dass beim wiederholten Abbilden, der vermeintlich gleichen Stelle, sich das Objekt nicht mehr im *scanning frame* befindet.



Mit der Positionierung der Spitze über Piezoelemente fließen auch ihre technischen Eigenschaften in die Messwerte ein.

Der Kristall erreicht nicht sofort seine endgültige Position, sondern benötigt für die letzten 10 % deutlich länger (*creep*). Dies fällt besonders bei Positionsänderungen von mehreren hundert Nanometern auf. Dann werden gerade Stufenkanten rund abgebildet (Abbildung 4-6). Andere Effekte sind Hysterese und Nichtproportionalität. Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Altern der Kristalle bei Nichtbenutzung. Die Dipole in den Kristallen verlieren bei längerer Nichtbenutzung ihre Ausrichtung.

Beim Ausheizen ist darauf zu achten, dass die Anschlüsse der Piezos mit Kurzschlusssteckern versehen werden. Durch die thermische Ausdehnung entstehen derart hohe Spannungen, dass sie für die Kristalle gefährlich werden.

## 4.2 Rasterkraftmikroskopie

Wenige Jahre nach der Entwicklung des Rasertunnelmikroskops entwickelten Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*; AFM) [48]. Diese 1986 vorgestellte Technik weist viele Parallelen zum STM auf, besitzt jedoch einen großen Vorteil gegenüber seinem Vorgänger – das Abbilden von Isolatorenoberflächen. Ein ausführlicher, theoretischer Überblick der AFM-Technik wird in [49] gegeben. Auch die Technik des AFMs hat sich seit seiner Entwicklung stetig verbessert. So kann jetzt die Ladung eines einzelnen Atoms durch die Kraftänderung von 11 pN gemessen werden [50].

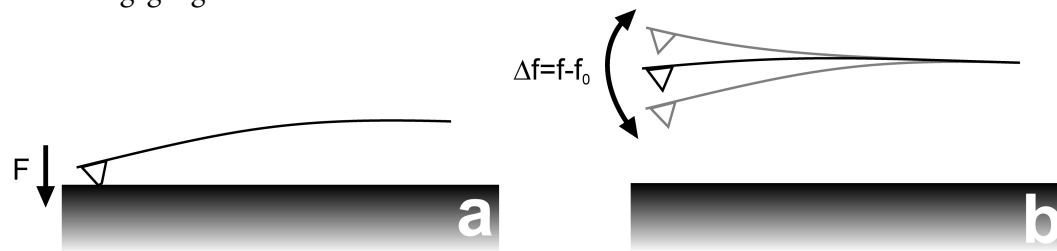
Ähnlich wie beim STM, wird eine sehr feine Spitze als Sonde (*probe*) genutzt. Diese sitzt beim AFM jedoch am Ende einer mikroskopisch kleinen Blattfeder, dem so genannten *cantilever*. Der Messkopf, bestehend aus *cantilever* und Spitze, wird wie beim STM, über der Oberfläche bewegt (siehe dazu Erläuterungen im STM Abschnitt 4.1.2.1.). Gemessen wird beim AFM die Kraft, die zwischen Oberfläche und Spitze wirkt. Dabei gibt es verschiedene Modi, die Kraft zu ermitteln. Beim *contact* Modus wird die Spitze so nah an die Oberfläche gebracht, dass interatomare Kräfte, zum Beispiel durch das Pauli Verbot, auf sie wirkt. Durch diese Kräfte wird der *cantilever* verbogen. Über einen vorher präzise auf den Rücken des *cantilever* platzierten Laserstrahl wird der Grad der Verbiegung gemessen.

Der während dieser Arbeit benutzte Modus war der frequenzmodulierte *non-contact* Modus (FM NC-AFM, aber auch *dynamic mode* genannt). Hierbei wird der *cantilever* durch einen zusätzlichen Piezokristall mit einer periodischen externen Kraft zum Schwingen angeregt. Solange sich die Spitze weit weg von der Oberfläche befindet, schwingt der Federbalken in seiner Eigenfrequenz  $f_0$ . Ändern sich die Kräfte im Schwingungssystem durch das Annähern an die Probenoberfläche, verändert sich die Frequenz der Schwingung  $f$ , im Prinzip wie bei einem leicht gestörten harmonischen Oszillator. Im *non-contact*-AFM (NC-AFM) wird nicht direkt die Kraft gemessen, sondern  $\Delta f = f - f_0$ . Auf dieses Signal hin ändert die Abstandsregelung

die Entfernung Spitze zu Oberfläche. Eine weitere Eigenschaft des NC-AFM Modus ist, dass die Amplitude mit einem zweiten Regelkreis konstant gehalten wird.

Im NC-AFM wird zwischen dem amplituden- und frequenzmodulierten Modus unterschieden. Es sei darauf hingewiesen, dass der besprochene *non-contact* Modus nicht dem amplitudenmodulierten (AM) entspricht. Der AM Modus wird meist an Luft gemessen und die Regelkreise unterscheiden sich grundsätzlich.

Auf weitere Details des frequenzmodulierten *non-contact* Modus wird in Abschnitt 4.2.2 eingegangen.



**Abbildung 4-8 Verschiedene Betriebsmodi des AFM**

- (a) *contact* Modus: Spitze ist sehr nah an der Oberfläche. Die repulsiven Oberflächenkräfte sind dominant.
- (b) *non-contact* Modus: Spitze schwebt höher über der Oberfläche. Von außen angeregt, schwingt sie in ihrer Resonanzfrequenz. Die Frequenz verändert sich durch Wechselwirkung mit der Oberfläche.

Für das Verständnis von AFM-Aufnahmen sind Kenntnisse über die dominierenden Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche während der Aufnahme wichtig. Abschnitt 4.2.1 beschäftigt sich ausführlich mit dem Thema der vorherrschenden Kräfte.

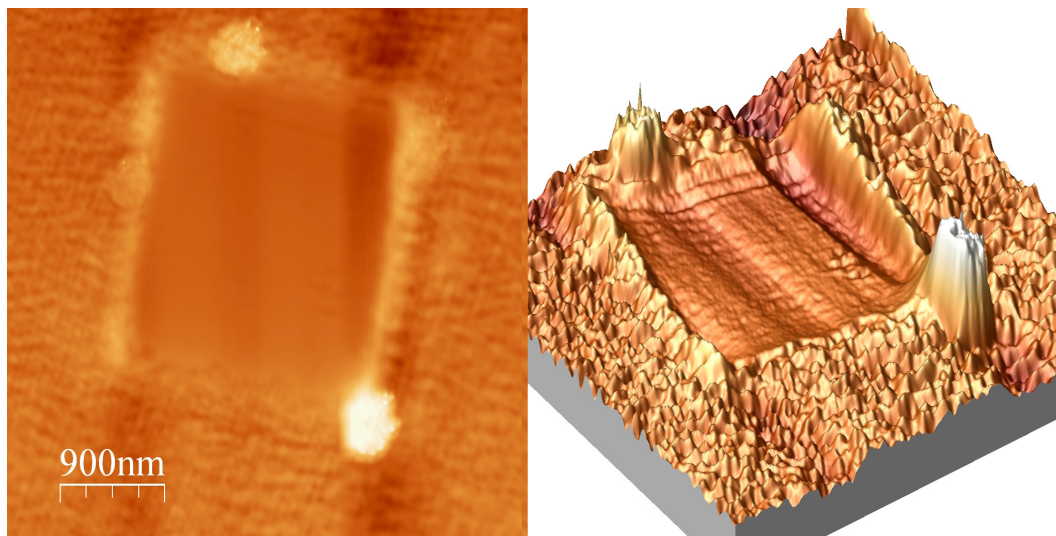
Durch die grundsätzlich andersartige Abbildungsmechanik des *non-contact* und des *contact* Modus haben sie unterschiedliche Anwendungsgebiete. Der *contact* Modus wird zum Beispiel häufig in der Biologie genutzt (Analyse von DNA, Proteinen, Zellen etc.). Ein wichtiger Grund dafür ist die Einsatzfähigkeit in Flüssigkeiten.

Ein großer Unterschied ist der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Beim NC-AFM ist die Spitze am unteren Wendepunkt in einem sicheren Abstand von 0,5 bis 5 nm von der Oberfläche entfernt. Hingegen befinden sich beim *contact* Modus der letzte Teil der Spitzenatome im direkten Kontakt zur Oberfläche. Durch die große Kontaktfläche des letzten Spitzenteils, wird die Topographie gemittelt. Daher wird mit dem C-AFM nicht die „wahre“ Struktur der Oberfläche wiedergegeben, sondern nur ihre Korrugation. Beim NC-AFM wechselwirken die allerletzten Spitzenatome, bei der atomaren Auflösung, über kurzreichweitige Kräfte mit der Oberfläche. So können sogar einzelne Defekte identifiziert werden.

Obwohl das C-AFM auch ein Abbilden ohne starke Wechselwirkung mit der Oberfläche ermöglicht, können in diesem Modus die Kräfte zwischen Spitze und

Oberfläche sehr stark sein. Wird die Spitze mit großer Auslenkung des *cantilevers* über die Oberfläche gerastert, so kann sie die Oberfläche modifizieren.

Abbildung 4-9 zeigt dies in einem kleinen Experiment. Im *non-contact* Modus wurde ein auf HOPG aufgedampfter MgO-Film abgebildet, der vorher im *contact* Modus mit sehr großer Kraft aufgenommen wurde. Die Aufnahme im *non-contact* Modus lässt die Größe des *scanning frames* im *contact* Modus deutlich erkennen. Während des Rasterns wurde der MgO-Film von der Spitze zum Rand geschoben.



**Abbildung 4-9 MgO auf HOPG**

2D und 3D Darstellung: Ein MgO-Film wurde im *contact* Modus von der Spitze verschoben. Diese Aufnahme wurde im *non-contact* Modus aufgenommen. Der *scanning frame* der vorherigen Aufnahme und das verschobene Material an den Seiten sind gut zu erkennen.

### 4.2.1 Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche

Die auftretenden Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche sind sehr komplex und setzen sich aus vielen verschiedenen Komponenten zusammen. Sie können grob in lang- und kurzreichweitige Kräfte unterteilt werden. Langreichweitige Kräfte wechselwirken mit dem Spitzenrumpf, kurzreichweitige dagegen nur mit den Nanospitzen, die sich am Ende der Spitze befinden (siehe auch Abschnitt 4.4).

#### 4.2.1.1 Van-der-Waals-Kräfte

Im Jahre 1869 fand der niederländische Physiker Johannes D. van der Waals die Ursache für die Anziehung von unpolaren Molekülen und Atomen. Für seine Entdeckung bekam er 1910 den Nobelpreis verliehen.

Die später nach ihm benannte, elektrostatische Wechselwirkung entsteht durch Dipolfuktuationen in Atomen oder Molekülen. Obwohl es im Mittel Null ist, kommt es zu einer temporären Ausbildung eines Dipolmoments durch Schwankungen in der Elektronenverteilung. Ein Atom mit solch einem

Dipolmoment kann bei benachbarten Atomen Dipolmomente induzieren. Dadurch kommt es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen ihnen.

Das Potential der Van-der-Waals-Wechselwirkung wurde 1930 von F. London mittels quantenmechanischer Störungsrechnung hergeleitet [51]:

$$V_{vdW} = -\frac{\frac{3}{4}\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} \quad (4.4)$$

Dabei ist  $\alpha_0$  die Polarisierung,  $\nu$  die Umlauffrequenz eines Elektrons um den Atomkern und  $h$  die Planckkonstante.

Der Effekt der Retardation sorgt dafür, dass die Wechselwirkung ab einem Abstand von mehr als 5 nm schneller als  $r^{-6}$  abnimmt. Der schnellere Abfall der Kraft liegt an der temporären Verteilung und an der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des elektrischen Feldes. Ist die Zeit, die das elektrische Feld braucht, um zum nächsten Atom zu gelangen, kürzer, als die Zustandsdauer der Verteilung, so kommt es zu einer Abschwächung der Induktion. Ab 100 nm fällt die van der Waals Wechselwirkung mit  $r^{-7}$  ab [52].

#### 4.2.1.2 Elektrostatische Kräfte

Die elektrostatischen Kräfte spielen besonders bei AFM-Aufnahmen von Isolatoren eine große Rolle, da zum Beispiel beim Spalten von Kristallen entstandene Ladungen nicht abfließen können. Diese Ladungen verursachen in den verwendeten, leitfähigen Spitzen Bildladungen. Dadurch kommt es zu langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen (Formel (4.5)).

$$F_C = -\frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \quad (4.5)$$

In die Formel gehen die Größen der Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ , ihr Abstand  $r$  zueinander und die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  ein. Da die Kraft nur mit  $r^{-2}$  abfällt, wirken die elektrostatischen Kräfte auch auf große Teile des Spitzenrumpfes. So können Ladungen auf der Oberfläche ein Topographiesignal erzeugen, das nicht der wirklichen Topographie der Oberfläche entspricht.

#### 4.2.1.3 Repulsive Kräfte

Kommt die Spitze näher als wenige Ångström an die Oberfläche, wirkt auf sie eine stark abstoßende, repulsive Kraft. Das liegt an der nicht mehr vollständigen Abschirmung der Atomkerne durch die Elektronen, was zu Coulomb-Abstoßungen

führt. Auch die Elektronen tragen zu dieser kurzreichweitigen Wechselwirkung bei. Nach dem Pauliprinzip dürfen Fermionen, die denselben Raum einnehmen, nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Das führt dazu, dass beim Überlappen der Atomorbitale Energie aufgewendet werden muss, um die Elektronen in höhere Quantenzustände zu bringen. Der starke Anstieg der repulsiven Kraft bei kleiner werdenden Abständen kann entweder mit einer exponentiellen Form oder durch eine Potenzfunktion ( $n > 9$ ) beschrieben werden (Formel (4.6)). Beide Modelle stehen im Einklang mit experimentellen Daten [49].

$$F(z) = Ce^{-\frac{z}{\rho}} \text{ oder } F(z) = \left(\frac{\rho}{z}\right)^n \quad (4.6)$$

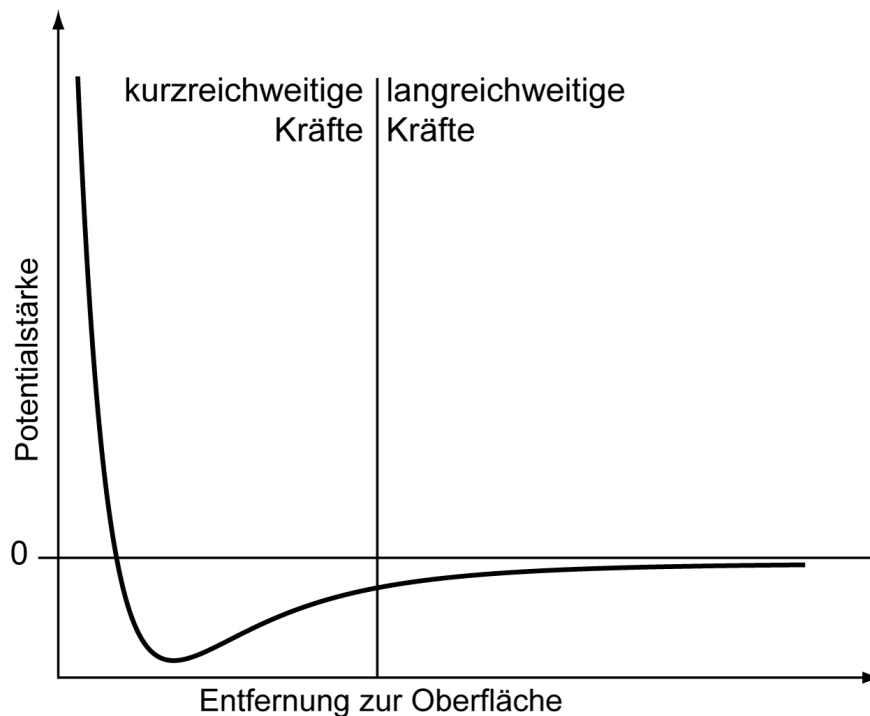


Abbildung 4-10 Lennard-Jones-Potential

Das effektive Potential, das auf die Spitze wirkt, setzt sich aus attraktiven Kräften, wie der van-der-Waals-Wechselwirkung und den repulsiven, wie der Pauli-Abstoßung zusammen.

### 4.2.2 Das frequenzmodulierte NC-AFM

In diesem Abschnitt soll näher auf den frequenzmodulierten *non-contact* Modus eingegangen werden, besonders auf den Zusammenhang von Frequenzverstimmung und Abstand zur Oberfläche für große Amplituden [53]. Beim *non-contact* Modus schwingt der *cantilever* in seiner Eigenfrequenz  $f_0$  mit einer vorher festgelegten Amplitude. Abbildung 4-11 erläutert die hierzu benutzten Begriffe.

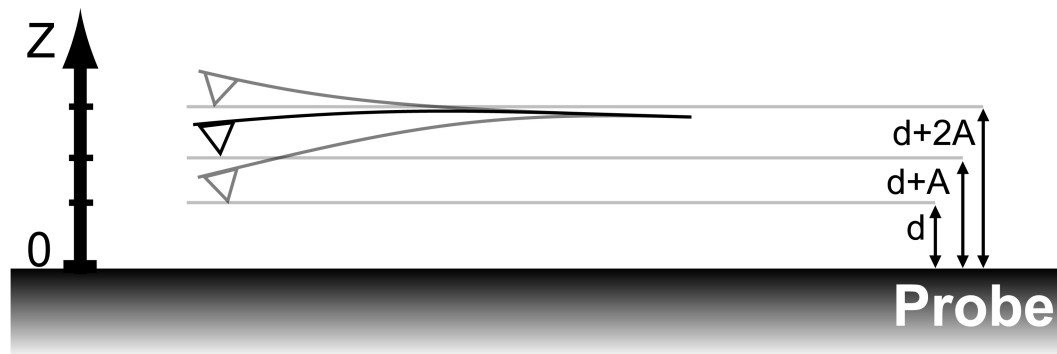


Abbildung 4-11 Koordinatensystem zur Beschreibung einer schwingenden Spitze

Solange sich der Biegebalken von der Probenoberfläche entfernt befindet, ändert sich seine Resonanzfrequenz nicht. Die frei schwingende Spitze verhält sich wie ein harmonischer Oszillator mit parabelförmigem Potential. Nähert sich nun die Spitze an die Oberfläche, so überlagern sich die Potentiale, die von der Oberfläche ausgehen mit der Bewegung des freien Oszillators. Das effektive Potential ist dann asymmetrisch, da die Spitze von den Kräften an der Oberfläche an ihrem Schwingungsmaximum ( $d+2A$ ) fast nichts spürt. Aufgrund des neuen Potentials schwingt die Spitze mit einer neuen Frequenz  $f = f_0 + \Delta f$ .

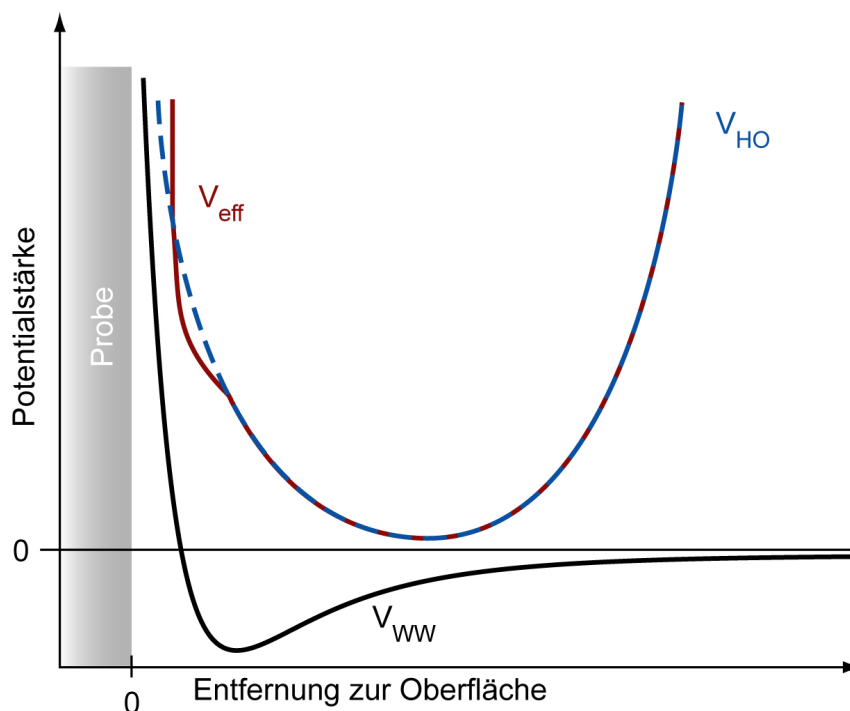


Abbildung 4-12 Modell des gestörten Harmonischen Oszillators

Das effektive Potential der Schwingung wird durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche gestört.

Mit der Aufstellung der Bewegungsgleichung des Systems und der Annahme, dass die langreichweitigen Kräfte durch ein Potenzgesetz der Form  $F_{\text{WW}} = -Cz^n$  beschrieben werden können, können die physikalischen Größen die zur Verstimmung führen bestimmt werden. Die komplette Herleitung kann in der Literatur bei F. Giessibl gefunden werden [53]. Für die Näherung, dass die Schwingungsamplitude viel größer ist als der Abstand zur Probe ( $A \gg d$ ), beschreibt Formel (4.7) die Verstimmung der Resonanzfrequenz. Diese Näherung gilt für das eingesetzte NC-AFM.

$$\Delta f = -\frac{f_0 C}{\sqrt{2\pi} k A^{2/3} d^{n-1/2}} I_1(n) \quad (4.7)$$

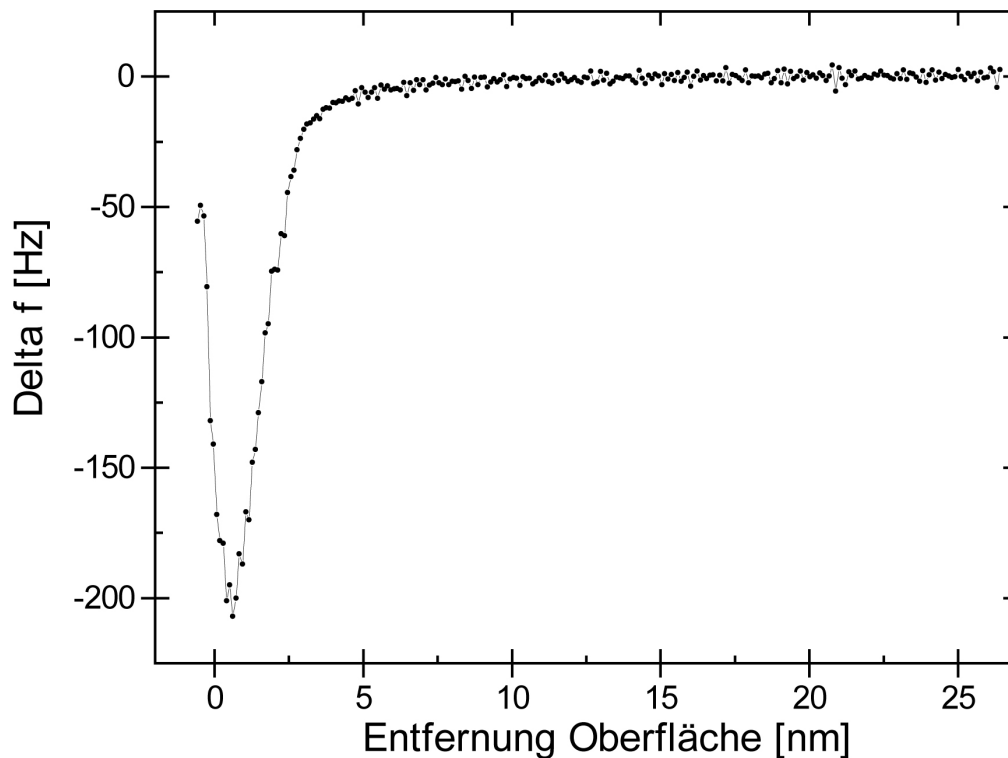
$$\text{mit } I_1(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+y^2} dy$$

Das Integral  $I(n)$  in Formel (4.7) ist nur noch abhängig von der Potenz  $n$  der Wechselwirkungskraft. Der Rest der Formel besteht aus den Schwingungsparametern  $A$ ,  $k$  und  $f_0$  und Größen, die die Wechselwirkung beschreiben  $d$ ,  $C$ .

Besonders interessant für den Laboralltag ist der Zusammenhang zwischen  $\Delta f$  und der Amplitude. Werden NC-AFM-Aufnahmen mit hoher Verstimmung gemacht ( $\Delta f < -100\text{Hz}$ ), bei denen die Spitze noch näher an die Oberfläche gebracht werden soll, dann empfiehlt es sich die Amplitude zu erhöhen. Dadurch wird der Signal-Rausch-Abstand verbessert. Da sich die Spitze dann nur für relativ kurze Zeit nahe der Oberfläche befindet, reagiert sie jedoch weniger sensitiv auf kurzreichweitige Kräfte. Mit Formel (4.7) kann die vorher einzustellende Verstimmung berechnet werden. Soll die Amplitude verdoppelt werden, muss  $\Delta f$  vorher mindestens halbiert werden ( $2^{-2/3} \approx 0,6$ ).

Eine weitere Besonderheit des NC-AFMs ist, dass es mit zwei unabhängigen Regelkreisen arbeitet, dem Abstandsregelkreis und den Amplitudenregelkreis. Das Verständnis dieser Regelkreise ist essentiell, um bei Aufnahmen die richtigen Einstellungen zu wählen.

Der erste Regelkreis, die  $\Delta f$ -Regelung verhält sich wie die Tunnelstromregelung beim STM. Im *constant  $\Delta f$*  Modus wird der Piezo so geregelt, dass die Verstimmung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  immer konstant bleibt. In den meisten Fällen ist dann auch der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche gleich. Die Auslenkung  $z$  des Piezos wird aufgezeichnet. Im *constant height* Modus wird  $Z$  nicht geregelt. Die Informationen über die Oberfläche werden im  $\Delta f$ -Kanal gesammelt.



**Abbildung 4-13 Kraft-Abstands-Kurve gemessen mit dem NC-AFM**

Zu sehen ist die Verstimmung der *cantilever* Schwingung  $\Delta f$  beim Annähern an eine HOPG-Oberfläche. Die Spitze misst sozusagen die Kräfte, die durch das Lennard-Jones-Potential erzeugt werden. AFM-Parameter: Amplitude = 200 mV; *cantilever*:  $f_0 = 318$  kHz; Federkonstante = 29 N/m

Die zweite Regelung hält die Amplitude der Schwingung konstant. Ist die Spitze nahe an der Oberfläche, kann sie durch Wechselwirkungen mit ihr Schwingungsenergie verlieren. Da die eigentliche Messgröße  $\Delta f$  ebenfalls von der Amplitude abhängt (Formel (4.7)), ist es wichtig, dass diese möglichst konstant bleibt. Die Energie, die zur Erhaltung der Schwingung in das System gegeben wird, wird *damping* (Schwingungsdämpfung) genannt. Das *damping* ist eine wichtige Messgröße, die anzeigt, ob die Spitze in Wechselwirkung mit der Oberfläche steht. Darüber kann der Abstand Oberfläche zu Spitze recht genau abgeschätzt werden. Befindet sich die Spitze nur wenige Ångström über der Oberfläche steigt das Damping stark an.

Beim verwendeten Aufbau wird das *damping* frequenzmoduliert über einen Lautsprecher ausgegeben<sup>a</sup>. So steht ein ständiges Feedback über die Wechselwirkung Spitze zu Oberfläche zur Verfügung, auf das jederzeit reagiert werden kann.

<sup>a</sup> Erhöht sich das *damping*, so wird die Frequenz des Tons höher; fällt es, so wird der Ton tiefer. Der Idealfall ist eine leicht modulierte Schwingung. Dann ist die Spitze in leichter Wechselwirkung mit der Oberfläche. Schrillt der Ton hoch, muss die Spitze von der Oberfläche weggezogen werden.



Da es zwei unabhängige Regelkreise gibt, Amplituden- und  $\Delta f$ - Regelkreis, ist die Handhabung des NC-AFM komplizierter als beim STM (Abbildung 4-14).

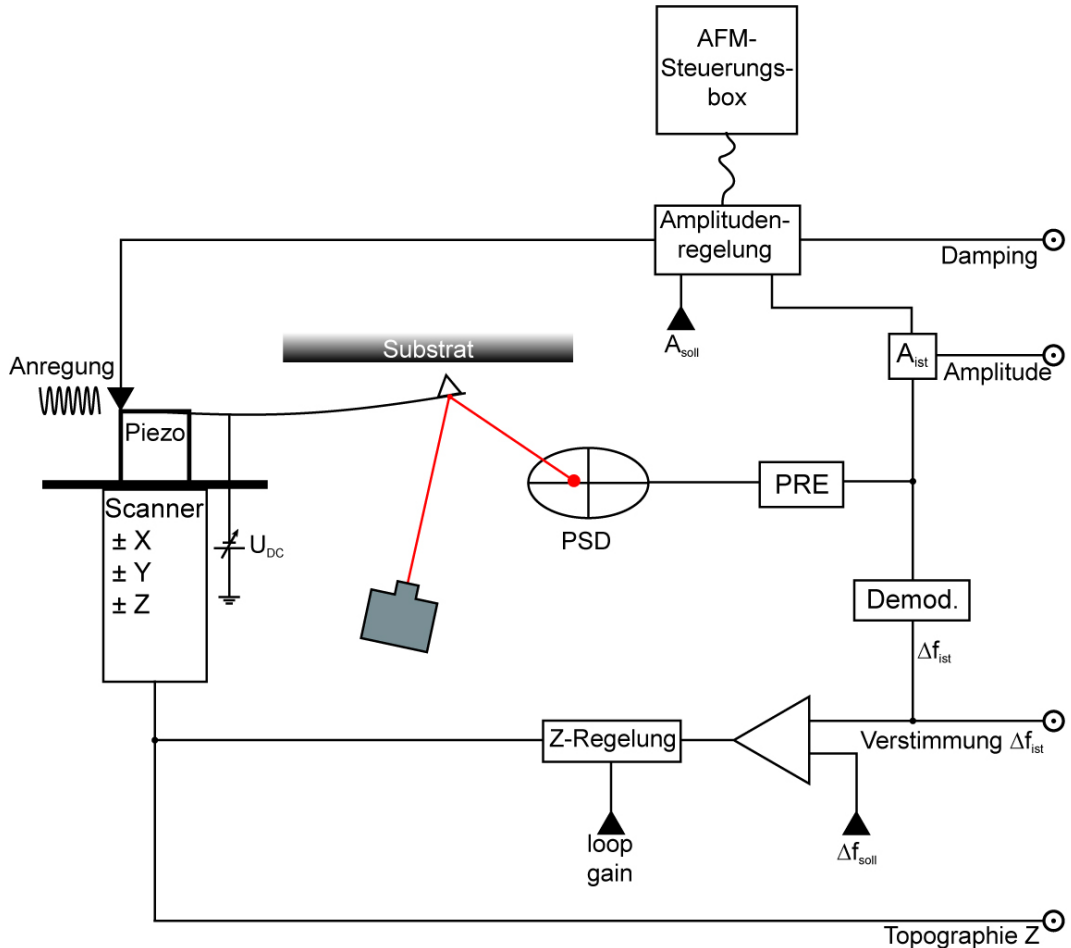


Abbildung 4-14 Regelkreis bei NC-AFM

Zu erkennen sind die beiden Regelkreise: Amplituden-Regelung im oberen Teil des Bildes,  $\Delta f$ -Regelung im unteren Teil. Die schwarzen Dreiecke symbolisieren die Eingangssignale, mit denen man die Regelung über die Software steuert. Die punktierten Kreise sind die ausgegebenen Signale, die aufgenommen werden und auch extern weiter verarbeitet werden können (zum Beispiel beim KPFM).

Das Signal der Schwingung wird von dem PSD (**P**ositionssensitiver **D**etektor) aufgenommen und direkt an der Kammer im Vorverstärker (PRE) verstärkt. Der Amplituden-Regelkreis vergleicht die Amplitude der momentanen Schwingung mit dem vorgegebenen Sollwert und korrigiert auftretende Abweichungen. Dieser Korrekturwert ist das *damping*. Das korrigierte Signal wird dann mit dem Piezo, der für die Schwingung des *cantilevers* zuständig ist, rückgekoppelt.

Für den  $\Delta f$ -Regelkreis muss das PSD Signal demoduliert werden, um  $\Delta f$  zu erhalten. Der aktuelle Wert für die Verstimmung der Schwingung  $\Delta f_{\text{ist}}$  wird mit dem gewünschten Wert  $\Delta f_{\text{soll}}$  verglichen, indem eine Subtraktion durchgeführt wird. Das Ergebnis wird, abhängig vom *loop gain*, verstärkt und auf den Z-Piezo gelegt. Abhängig von der Differenz, ändert der Piezo so den Abstand zwischen Spitze und

Probe, bis der aktuelle Wert den Sollwert erreicht. Durch diese stetige Änderung des Abstands folgt die Spitze während des Rasterns der Oberflächentopographie. Das Z-Signal des Piezos wird aufgezeichnet. Meist werden, wie beim STM, auch die Fehlersignale ( $\Delta f$  und *damping*) aufgezeichnet. So enthält jede NC-AFM-Aufnahme sechs Abbildungen.

In den Abbildungen wird jeder Höhe (Frequenz, Spannung) ein Farbwert zugeordnet. Dabei sind meist dunklere Abstufungen für Vertiefungen gewählt und helle bis weiße Farbtöne für Erhebungen.

### 4.3 Kelvin Probe Mikroskopie

Im Jahre 1991 wurde von M. Nonnenmacher und J. Waver mit dem *Kelvin Probe Kraftmikroskop* (*Kelvin Probe Force Microscopy*; KPFM) eine weitere Messmethode des NC-AFM vorgestellt [54,55]. In dem KPFM Modus werden, zusätzlich zur Abbildung der Oberfläche, die elektrostatischen Wechselwirkungen durch das Anlegen einer geeigneten Spannung minimiert. Die angelegte Spannung entspricht bei Metallen dem lokalen Unterschied in der Austrittsarbeit (Kontaktpotential) zwischen Spitze und Probe. Bei Isolatoroberflächen wird die Oberflächenladungverteilung wiedergegeben [56,57].

Dabei ähnelt das Prinzip der Messmethode für Kontaktspannungen, die von Lord Kelvin<sup>a</sup> entwickelt und inzwischen verfeinert wurde [58,59]. Die Spitze ist die Referenzelektrode, die mit der Oberfläche einen Kondensator bildet.

An sie wird neben einer Gleichspannung  $U_{DC}$  eine Wechselspannung  $U_{AC}$  mit der Frequenz  $f_{AC}$  angelegt. Die zusätzlich auftretende Kraft  $F_{el}$  wird in Formel (4.8) gegeben.

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U_{ext}^2 \quad (4.8)$$

$$\text{mit } U_{ext} = U_{DC} - \frac{\Delta\Phi}{e} + U_{AC} \cos(2\pi f_{AC} t)$$

Dabei ist  $\Delta\Phi$  das Kontaktpotential zwischen Spitze und Probe. Um  $F_{el}$  zu berechnen wird die Kapazität des Systems benötigt. Für eine simple Berechnung soll das Modell einer Kugel des Radius  $R$  im Abstand  $z$  über einer unendlichen Ebene genügen (Formel (4.11)). Mit dieser Näherung wird der Konus der Spitze vernachlässigt.

---

<sup>a</sup> William Thomson (Lord Kelvin) irischer Physiker, nach dem u. a. die absolute Temperaturskala benannt wurde. Er wurde 1892 als 1. Baron Kelvin in den Adelsstand erhoben.

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -2\pi\epsilon_0 \left( \frac{R^2}{z(z+R)} \right) \quad (4.9)$$

Für eine Spitze mit dem Radius  $R = 15 \text{ nm}$  und einem Abstand zur Oberfläche  $z = 3 \text{ nm}$ , ergibt sich bei einer Spannung von  $U = 100 \text{ mV}$  eine elektrostatische Kraft von  $F_{\text{el}} = -1,2 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ . Bei einer angenommenen Federkonstanten des *cantilevers* von  $k = 1 \text{ N/m}$  erhält man eine Ablenkung von  $-1,2 \text{ pm}$  [60]. Dieser Wert ist weit unter dem Rauschlevel der gebräuchlichen Detektoren und kann direkt nicht gemessen werden.

Nach dem Einsetzen von  $U_{\text{ext}}$  in Formel (4.8) kann die Gleichung in drei Teile separiert werden:

$$\begin{aligned} F_{\text{el}} = & \frac{1}{2} \left[ \left( U_{\text{DC}} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right)^2 + \frac{1}{2} U_{\text{AC}}^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z} \\ & + \frac{\partial C}{\partial z} \left( U_{\text{DC}} - \frac{\Delta\Phi}{e} \right) U_{\text{AC}} \cos(2\pi f_{\text{AC}} t) \\ & + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{\text{AC}}^2 \cos(2 \cdot 2\pi f_{\text{AC}} t) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die elektrostatische Kraft besteht aus einem statischen und zwei dynamischen Termen. Letztere hängen von  $f_{\text{AC}}$  und  $2f_{\text{AC}}$  ab, anhand derer die sogenannte erste und zweite Harmonische mithilfe eines Lock-In-Verstärkers gemessen werden können.

Wie alle langreichweitigen Kräfte ändert  $F_{\text{el}}$  die Resonanzfrequenz des *cantilevers*. Nach Gleichung (4.10) wird die Kraft durch die angelegte Wechselspannung moduliert. So wird auch der Kraftgradient moduliert, so dass die Resonanzfrequenz des *cantilevers* bei den Frequenzen  $f_0 + f_{\text{AC}}$  und  $f_0 + 2f_{\text{AC}}$  Seitenbänder aufweist. In dem schematischen Frequenzspektrum aus Abbildung 4-15 sind, neben den Grundfrequenzen bei  $f_{\text{AC}}$  und  $2f_{\text{AC}}$ , die zusätzlichen Bänder neben der Resonanzfrequenz  $f_0$  zu sehen.

Durch das Anlegen einer geeigneten Gleichspannung  $U_{\text{DC}}$  wird  $F_{\text{el}}$  minimiert. Für diesen Fall gilt  $U_{\text{DC}} = \Delta\Phi/e$ , wie leicht in dem ersten dynamischen Term von Formel (4.10) zu sehen ist.

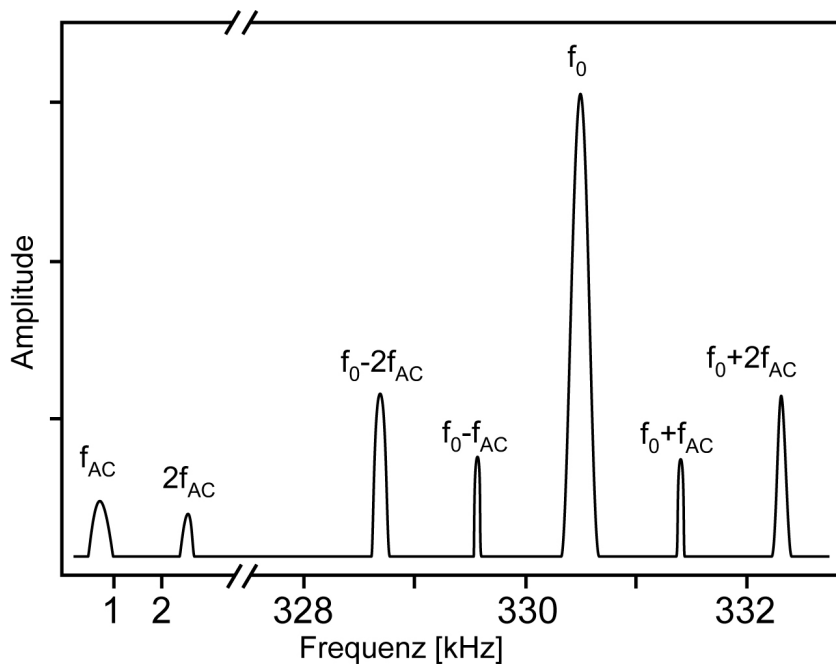


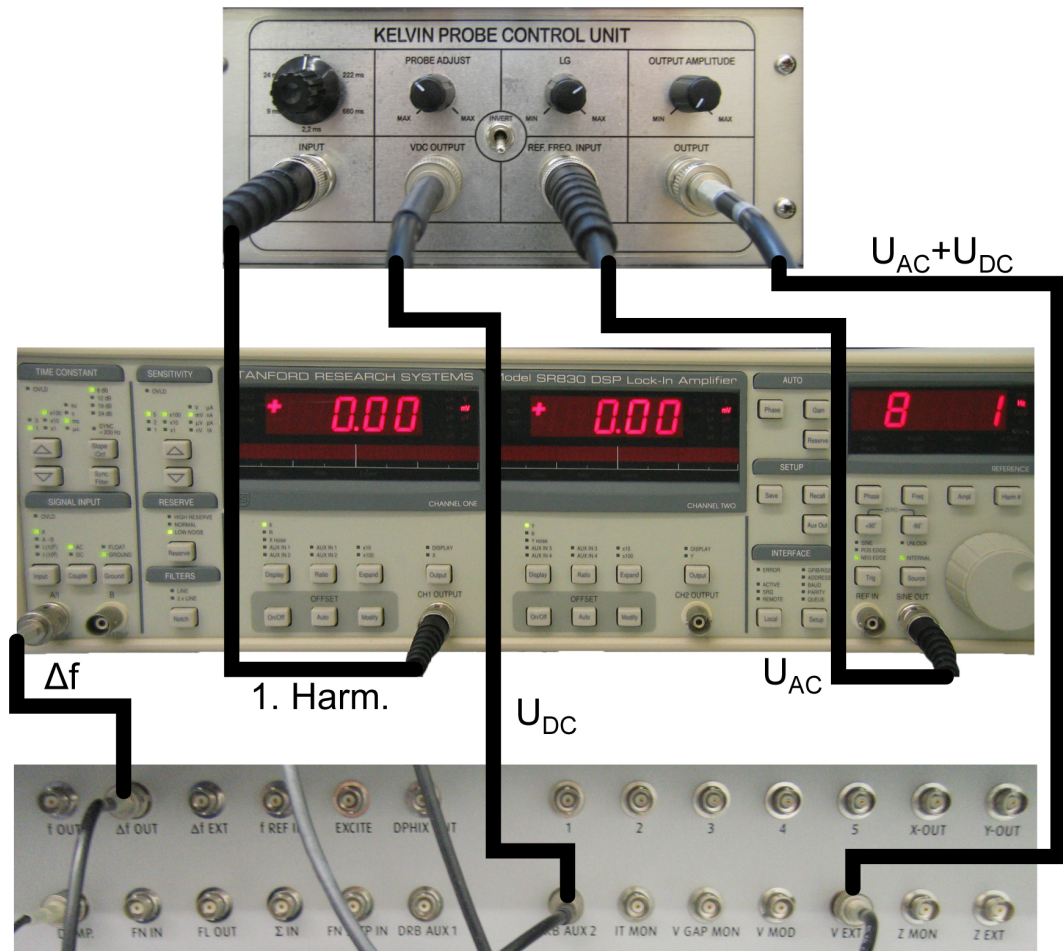
Abbildung 4-15 Schematisches Frequenzspektrum der *cantilever*-Schwingung nach [60]

Der für das KPFM benötigte Messaufbau setzt sich wie folgt beschrieben zusammen. Die Wechselspannung  $U_{AC}$  wird von einem Lock-In-Verstärker (Stanford Research System, SR830) erzeugt und als Referenz in den sogenannten Kelvinregler (*Kelvin Probe Control Unit*) an den Eingang *ref. freq. input* gegeben. In ihm befindet sich ein PI-Regelkreis mit integrierter Gleichspannungsversorgung, welche die Gleichspannung  $U_{DC}$  erzeugt. Er wurde von der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie nach Plänen von Clemens Barth (CINaM, Marseille, Frankreich) gebaut. Vom Kelvinregler wird  $U_{AC} + U_{DC}$  an die leitfähige Spitze angelegt<sup>a</sup>. Dazu wird der Eingang  $V_{EXT}$  der Matrix-Elektronik genutzt. Die softwareseitigen Spannungen werden alle auf Null gesetzt.

Der Lock In erhält als Eingangssignal  $\Delta f$ , auf dem die erste und zweite Harmonische moduliert sind. Daraus wird die erste Harmonische herausgefiltert und an den Kelvinregler weitergegeben (*input*). Der Regelkreis versucht das Eingangssignal, durch ein Ändern von  $U_{DC}$  auf Null zu bringen. Die Spannung  $U_{DC}$  (*VDC output*) wird vom Kelvinregler gleichzeitig an die Matrixelektronik (DRB Aux2) weitergereicht. So können die gemessenen Werte, gleichzeitig zur Topographie, aufgenommen werden.

<sup>a</sup> Bei dem verwendeten AFM/STM werden die intern und extern angelegten Spannungen immer an die Spitze angelegt. Um das Verhalten des Gerätes kompatibel zu älteren Modellen zu gestalten, bei denen die Spannung an die Probe angelegt wurde, wird das Vorzeichen der Spannungen in der Matrix-Elektronik umgepolt.

Der Anschluss des Kelvinreglers wird in Abbildung 4-16 illustriert. In der Bildunterschrift sind auch die üblichen Startwerte des Lock Ins gegeben. Zu beachten ist, dass seine Einstellungen während der Messungen mitprotokolliert werden müssen, da die Matrix sie nicht speichert.

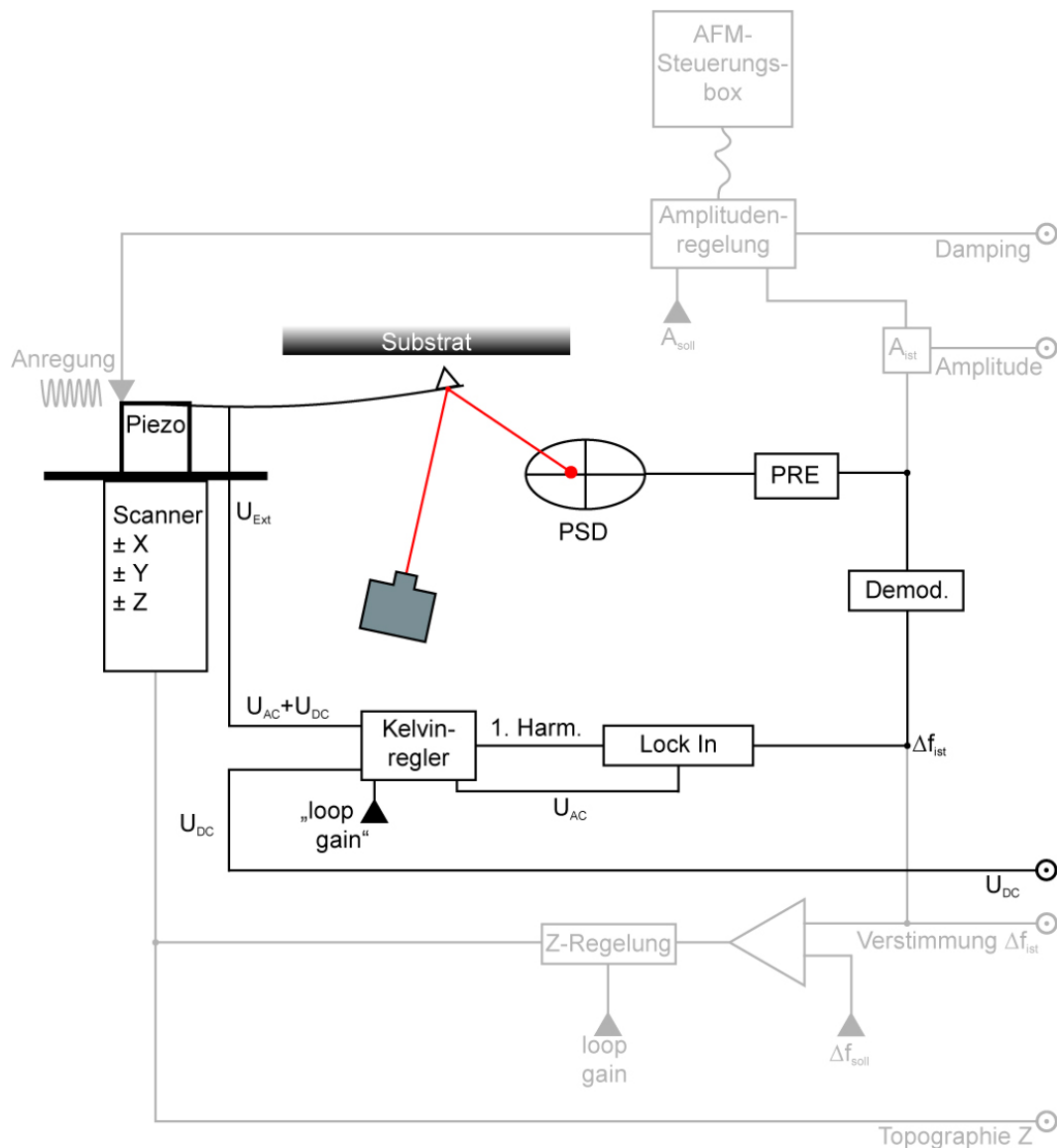


**Abbildung 4-16 Anschluss Kelvinregler an Lock In und Matricielektronik**

Folgende Einstellungen haben sich als sinnvolle Startwerte herausgestellt:

Lock In: *time constant*: 100 ms, 6 dB; *signal input*: A/AC/Ground; *sensitivity*: 300 mV; *reserve*: Low Noise; *channel one*: X; *reference*: Phase nach maximalem X-Ausschlag ohne Kelvinkompensation einstellen; *frequency*: 630 Hz; *amplitude*: 200 mV.

Vor dem ersten Betrieb wird die optimale Phase für das System ermittelt. Dazu wird  $U_{AC}$  direkt vom Lock In – ohne Gleichspannung  $U_{DC}$ , also ohne den Kelvinregler – an die Spitze gelegt. Mit angenäherter Spitze ( $\Delta f \approx -10$  Hz) wird die Phase eingestellt, bis der maximale X-Wert der 1. Harmonischen (im Lock In Display abzulesen) erhalten wird. Das Y-Signal sollte um Null schwanken. Ist der X-Wert zu klein zum genauen Einstellen, kann in der Matrixsoftware eine kleine Gleichspannung an die Spitze angelegt werden (langsam in 100 mV Schritten auf 1V erhöhen). Nach der Einstellung muss die Spannung in der Software wieder auf Null gestellt werden und der Kelvinregler wird wieder angeschlossen.



**Abbildung 4-17 Regelkreis bei KPFM**

Der Lock In im Regelkreis für das KPFM extrahiert die erste harmonische Komponente aus dem  $\Delta f$ -Signal. Der Kelvinregler bringt durch Anpassung der Gleichspannung  $U_{DC}$  dieses Signal auf Null. Die Stärke der Regelung (*loop gain*) kann von außen über verschiedene Parameter geregelt werden. Das Kelvinsignal ist die Gleichspannung  $U_{DC}$ , die ausgegeben und über Aux 2 von der Matrixelektronik aufgezeichnet wird. Die Amplituden- und Abstands-Regelung (grau dargestellt) unterscheiden sich nicht von denen beim NC-AFM (Abbildung 4-14).

Mit einer neu eingestellten Phase, sollte noch die Polarität der Kompensation überprüft werden. Dazu wird die Spitze ohne Kelvinminimierung (Regler Output Amplitude auf Null) angenähert. Nun wird das Drehpotentiometer ganz nach rechts gedreht und der grüne Balken in der Matrix-Software, der den Piezo symbolisiert, beobachtet. Geht er zurück, ist die Polarität falsch eingestellt da sich mehr elektrostatische Kräfte aufbauen, welche die Z-Regelung zu kompensieren versucht.

Die *output amplitude* wird wieder runtergeregelt, bevor der Kippschalter *invert* betätigt wird. Jetzt sollte sich beim Anlegen der Spannungen der Piezo nicht bewegen.

Beim Betrieb mit dem KPFM erhöht sich die Anzahl der unabhängigen Regelkreise des NC-AFM um einen Weiteren. Sie werden in Abbildung 4-17 illustriert.

Neben den vielen Vorteilen des KPFMs, gibt es auch eine Einschränkung, die mit Kelvinaufnahmen einhergeht. Da die Technik über mindestens eine Periode der Wechselspannung mitteln muss, ist diese Zeitspanne zugleich die minimale Rasterzeit (*raster time*) für die Verweildauer der Spitze an einem Messpunkt. Bei der üblichen Frequenz von 800 Hz sind das 1250  $\mu\text{s}$ . Um einen ausreichenden Kelvinkontrast zu bekommen sollte aber ein Wert von 2500  $\mu\text{s}$  bis 4000  $\mu\text{s}$  gewählt werden. Das bedeutet, dass für die Aufnahme eines KPFM-Bildes mit *forward* und *backward* Richtung mindestens 22 Minuten benötigt werden  $((512 \times 512) [\text{Pixel}] \cdot 2 \cdot 2500 \mu\text{s})$ . Das Abbildungsverhalten des KPFMs wird in Kapitel 7.5.2 (Seite 137) an Hand von gewonnenen Aufnahmen diskutiert.

Im Sinne der Vollständigkeit soll noch erwähnt werden, dass neben dem hier vorgestellten frequenzmodulierten KPFM, auch eine amplitudenmodulierte Version existiert. Eine ausführlichere Beschreibung der Techniken findet sich in [60,61].

## 4.4 Messspitzen

### 4.4.1 Einfluss der Spitze

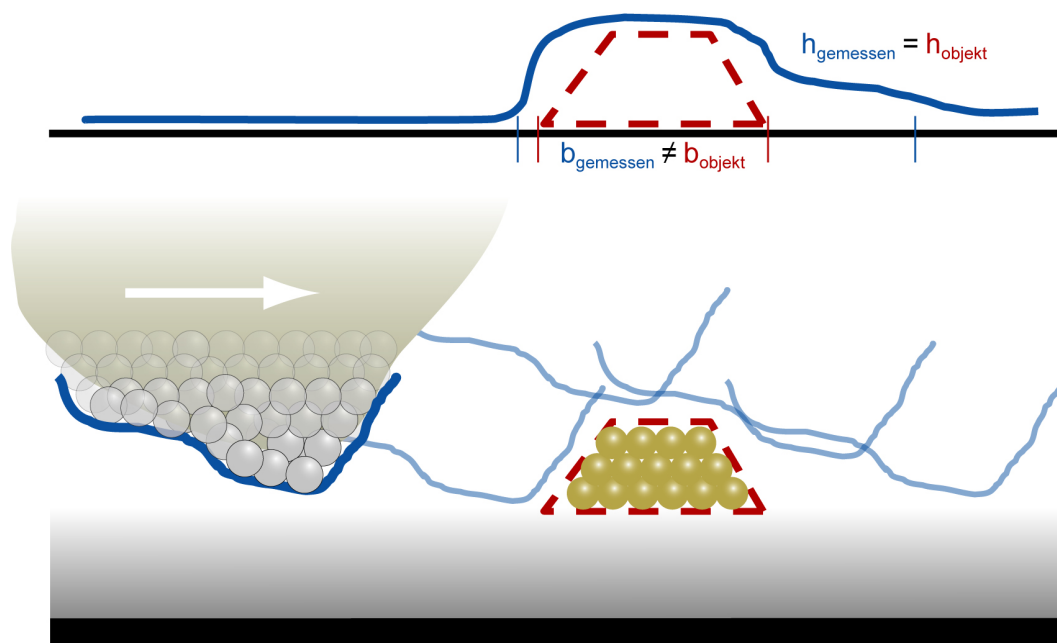
Die Rastersondenmikroskope STM und NC-AFM bilden, zumindest auf großer Skala von mehreren 10 bis 100 Nanometern, die Oberflächentopographie mit einer Nanometer-Auflösung ab. Sind die Oberflächen quasi atomar flach, kann die wahre atomare Auflösung in hoher Qualität erreicht werden.

Ein großes Problem der Rastersondenmikroskopie ist der Einfluss des Spitzenrumpfes auf die Bildgebung, sobald Objekte in einer vergleichbaren Größe sich auf der Oberfläche befinden. Hier sollen die häufigsten Effekte beschrieben und Möglichkeiten zur *in situ* Präparation der Spitzen, zur Verbesserung der Abbildung gegeben werden.

Bei der Analyse der Daten ist darauf zu achten, dass die Abbildung eine Faltung der tatsächlichen Oberflächentopographie und der Spitzenform ist. Durch die Konvolution werden zum Beispiel bei stumpfen Spitzen Stufenkanten nicht scharf, sondern rund verschmiert abgebildet. Wie in Abbildung 4-18 dargestellt, wird die Spitze bereits von der Oberfläche weggezogen, sobald ein Teil des Rumpfes in die Nähe des Objektes kommt. Solange ein Teil des Rumpfes nah an dem Objekt ist, wird der Tunnelkontakt zwischen Spitzenrumpf und Objekt hergestellt und nicht

durch das letzte Spitzenatom. Demzufolge wird eine adäquate Vermessung der Breite von Objekten auf der Oberfläche verhindert. Dahingegen wird die Höhenmessung nicht beeinflusst.

Eine Möglichkeit, die Auswirkungen der Konvolution zu minimieren ist beispielsweise der Einsatz von heutzutage kommerziell verfügbaren Spitzen mit nur einer einzigen Kohlenstoffnanoröhre ( $\varnothing < 2,1 \text{ nm}$ ) am Ende, die somit nahezu ideale Form haben [62]. Doch ihre theoretisch guten Abbildungseigenschaften werden durch Adsorbate und das Aufsammeln/Verlieren von Material mit der Zeit verschlechtert.

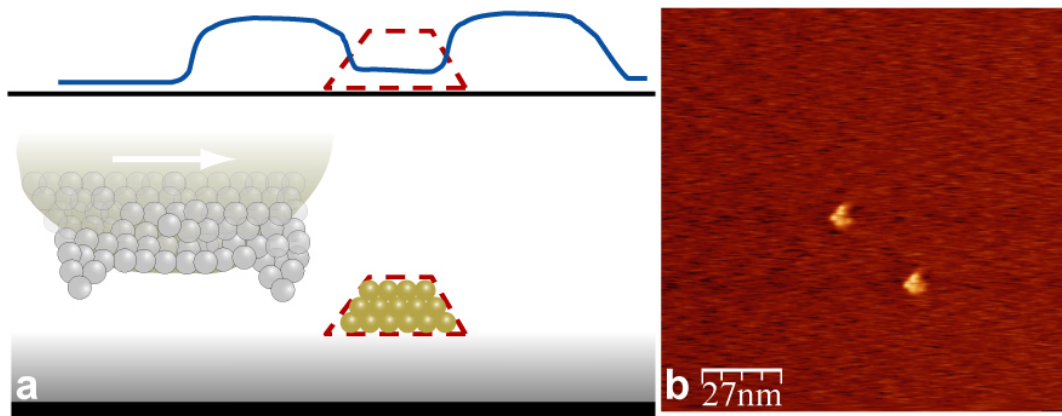


**Abbildung 4-18 Einfluss der Spitzenform auf die Abbildung**

Die Abbildung beim STM und AFM ist die Faltung von der Oberflächetopographie und der Spitzenform. Eine reale Spitze bildet die Breite von Objekten immer verzerrt ab. Die Höhe wird korrekt wiedergegeben.

Das Ausbilden von verschiedenen, sogenannten Nanospitzen ist ein anderer Mechanismus, der die Aufnahmen stark beeinflussen kann. Tragen zum Beispiel mehrere Nanospitzen zur Abbildung bei, die sich in einem gewissen Abstand voneinander an der Spitze befinden, kommt es zu einer mehrfachen Darstellung von Objekten. Ein Beispiel ist in Abbildung 4-19 b gegeben, in der die Cluster auf der Oberfläche aus drei Einzelteilen bestehen. In diesem Fall hat die Spitze drei Nanospitzen an ihrem Ende. Der Effekt ist uneindeutig, sobald ein solcher Kontrast an allen Clustern zu sehen ist.





**Abbildung 4-19 Einfluss von Nanospitzen auf die Abbildung**

- (a) Objekte werden mehrfach abgebildet, wenn sich zwei oder mehrere Nanospitzen am Ende des Spitzenrumpfes gebildet haben. Es wird von einer Doppel- oder Mehrfachspitze gesprochen. Die blaue Linie skizziert die resultierende Höhe der Spitzenmitte.
- (b) Au<sub>8</sub>-Cluster auf HOPG wurden mehrfach durch die Spitze abgebildet. Anstelle eines punktförmigen Objekts, werden die Cluster wie vier zusammenhängende Punkte abgebildet.

Besonders bei der mehrfachen Abbildung von Objekten oder Stufen, wird versucht den Spitzenzustand zu ändern, damit wieder eine möglichst reale Abbildung erreicht wird. Die einfachste Möglichkeit eine Spitzenänderung einzuleiten ist die Funktion des *voltage pulse* direkt in der Matrix-Software. Bei dieser Funktion wird für sehr kurze Zeit eine höhere Spannung an die Spitze angelegt. Die Spitze verliert dabei in der Regel Material, wie Atome, Cluster oder Moleküle. Durch Abwürfe dieser Art können bessere Spitzen entstehen. Da bei dem Spannungspuls auch der Strom kurzzeitig erhöht wird, reguliert die Regelung die Auslenkung des Scanners nach. Diese Änderung ist in den Abbildungen als weißer Strich in der *scan line*, die zum Zeitpunkt des Pulses gerastert wurde, sichtbar. Damit die Spitze das abgeworfene Material nicht wieder aufnimmt, empfiehlt es sich den *scanning frame* zu wechseln.

Weitere mögliche Präparationsschritte für das STM sind: Tunneln bei hohem *loop gain* (Spitze fängt an zu schwingen); bei sehr kleinem *scanning frame* mit hohem Strom tunneln; die Aufnahme stoppen, die Spitze im Tunnelkontakt lassen und eine gewisse Zeit bei hohem Strom und hoher Spannung abwarten; bei weichen Edelmetallen wie Gold oder Silber, kann die Spitze auch vorsichtig ins Substrat eingetaucht werden, um aus Atomen des Substrats eine neue Spitze zu bilden.

Helfen diese *in situ* Maßnahmen nicht weiter oder ist die Abbildungsqualität sehr schlecht, gibt es noch zwei weitere Möglichkeiten, die Spitze außerhalb des Mikroskops zu präparieren. Platziert in der *tip preparation stage* des Manipulators, kann sie gesputtert werden. Durch die hochenergetischen Ionen werden Adsorbate abgetragen. Für die regelmäßige Präparation, um die Spitzen nur leicht zu ändern, wird mit 500 V für 3 bis 5 Minuten gesputtert ( $0,1 \mu\text{A}$ ;  $p_{\text{Ar}} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ). Bei sehr schlechten Spitzen kann die Energie auf 750 V erhöht werden. Beim Sputtern mit

hoher Energie wurden gute Ergebnisse erzielt, indem zuerst für 2 Minuten mit 750 V und sofort danach für 3 Minuten mit 500 V präpariert wurde.

Die andere Möglichkeit ist an die Spitze eine Hochspannung anzulegen, damit sich die Atome an der Spitze umordnen.

AFM Spitzen geben meist zu Anfang einer Messung eine sehr scharfe Abbildung, da sie industriell mit höchster Präzision angefertigt werden. Ist die Auflösung schlecht, werden wie beim STM Spitzenänderungen induziert. Die beste Möglichkeit ist es,  $\Delta f$  so klein zu wählen, bis ein deutliches *damping* zu hören ist und auf einen Spitzenwechsel zu warten, der eine Verbesserung in der Abbildung bringt. Spannungspulse bieten eine weitere Möglichkeit. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass bei zu hohen Spannungen ( $> 2,5$  V), durch die kurz zusätzlich auftretende Kraft, die Spitzenpyramide gespalten wird. Des Weiteren können AFM-Spitzen gesputtert werden. Jedoch wurden, im Rahmen dieser Arbeit, zu dieser Möglichkeit keine praktischen Erfahrungen gesammelt.

#### 4.4.2 Herstellung von STM-Spitzen

Durch die vielen verschiedenen Möglichkeiten ein STM einzusetzen, gibt es auch eine Vielzahl von möglichen Spitzenmaterialien und Herstellungsmöglichkeiten. Für Standardanwendungen gibt es zwei Materialien – Platin/Iridium und Wolfram – und zwei Herstellungsarten – Ätzen und Schneiden – die oft genutzt werden.

Spitzen aus einer Platin(90)/Iridium(10)-Legierung werden besonders bei STMs, die an Luft arbeiten, benutzt. Da das Edelmetall Platin relativ inert ist, kommt es langsamer zu Verunreinigungen der Spitze. Durch die Beimischung von Iridium erhält das Material die nötige Härte. Die Herstellung von Pt/Ir Spitzen ist sehr einfach. Der Draht ( $\varnothing$  0,38 mm; Härte wie gezogen; Goodfellow GmbH) wird mit einer Schere oder einem Seitenschneider möglichst schräg abgeschnitten<sup>a</sup>. Beim STM ist die Form des Spitzenrumpfes nicht von großer Bedeutung. Durch den exponentiellen Abfall des Tunnelstroms, liefert der Rumpf keinen Beitrag zum gemessenen Strom. Ausschlaggebend ist, dass am Ende der Spitze nur wenige Atome den Tunnelkontakt herstellen. Das verwendete Werkzeug muss sehr gründlich gereinigt und sollte nicht für andere Aufgaben verwendet werden. Die Pt/Ir-Spitzen wurden im Labor im UHV genutzt und lieferten aussagefähige Aufnahmen mit atomarer Auflösung.

Die Spitzen aus Wolfram haben die längere und aufwändigere Herstellung als Nachteil, bringen aber auch viele Vorteile mit sich. So sind die geglähten Wolfram Spitzen viel härter als die Pt/Ir Spitzen und können somit leichter *in situ* durch

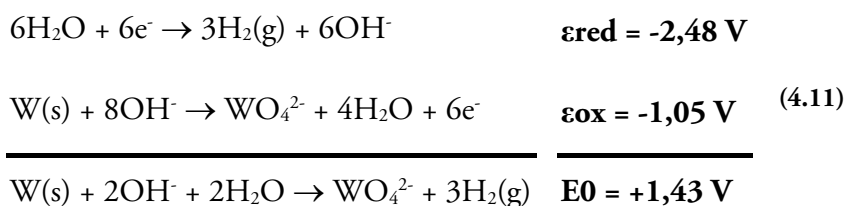
---

<sup>a</sup> Die Meinung, dass der Draht beim Schneiden weggezogen werden soll, damit das Spitzenende mehr gezogen als geschnitten wird, wird nicht einstimmig vertreten. Beide Methoden brachten im Labor gute Spitzen hervor.

Sputtern präpariert werden und bleiben bei kleineren Kontakten mit Adsorbaten länger stabil.

Die Präparation der Spitzen erfolgt in einem eigens dafür entwickelten Spitzenätzapparat [63]. Der erste Arbeitsschritt ist das Ausglühen des 0,38 mm Wolframdrahtes (Härte: wie gezogen; Reinheit: 99,95 %; Goodfellow GmbH) im Vakuum. Um möglichst eine große Menge Wolfram zu verarbeiten, wird der Draht als Spirale aufgewickelt und an zwei Vakuumstromdurchführungen befestigt. In der Testvakuumkammer wird er durch einen hohen Strom fast bis zur Weißglut erhitzt und in diesem Zustand für etwa 5 min gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Draht in ca. 4 cm lange, möglichst gerade Stücke geschnitten. Damit die Stücke möglichst gerade werden, sollte der Spiraldurchmesser so groß wie möglich gewählt werden. Dabei sind die Kammerabmessungen zu beachten. Der Draht darf sie nicht berühren. Durch das Ausglühen wird das Metall viel härter und brüchiger. Daher können die Stücke nicht einfach mit einem Seitenschneider abgezwickt werden, sondern müssen mit einer kleinen, schnell drehenden Trennscheibe zerteilt werden. In den goldenen Spitzenhalter geklemmt, kommt der Draht in den Spitzenätzapparat. Dort wird durch elektrochemisches Ätzen aus dem Draht eine konische Spitze hergestellt.

Eine ca. 15 mm Schlaufe aus Golddraht ( $\varnothing$  0,2 mm; Härte: gegläht; Reinheit: 99,99 %; Goodfellow GmbH) wird in 2 molare Natronlauge (NaOH) getaucht und vorsichtig herausgezogen, damit sich eine Lamelle bildet. Mit der Einstellschraube an der Befestigung des Spitzenhalters taucht man den Draht in die Lamelle. Auf der Höhe des Drahtes läuft die Reaktion am schnellsten ab. Dort wird sich das Ende der Spitze befinden. Der Draht wird so platziert, dass eine möglichst kurze Spitze entsteht – das verhindert später Eigenschwingungen der Spitzen. Dabei sollte keine Natronlauge den vergoldeten Spitzenhalter berühren. Auch muss darauf geachtet werden, dass sich genug Material unterhalb der Lamelle befindet, da sonst der untere Teil des Drahtes nicht abfällt, sondern von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit angezogen wird. Wird zwischen Golddraht-Schlaufe (Kathode) und Wolframdraht (Anode) eine Spannung von über 1,4 V angelegt beginnt die Reaktion nach Formel (4.11).



Die Voraussetzung für eine optimale Spitzenform ist ein gleichmäßiger Ätzprozess. Platzt die Lamelle, kann der Ätzprozess fortgeführt werden. Dazu wird die Spannung heruntergeregelt, die Lamelle erneuert und die Spannung wieder erhöht. Wichtig ist,

dass die Lamelle wieder mit der Einstellschraube an ihrer vorherigen Position sitzt. Sonst werden Stufen in die Spitze geätzt. Um die Positionierung so präzise wie möglich zu gestalten, wird der gesamte Ätzvorgang mit der Zoomkamera des STMs beobachtet. Ist die Stelle zwischen oberem und unterem Draht dünn genug und das untere Drahtstück schwer genug, fällt dieses runter. Danach muss der Ätzprozess sofort gestoppt werden, da sonst die Spitze wieder abgerundet wird. Dazu wird die Spannung ausgeschaltet und die Spitze gründlich mit destilliertem Wasser gespült. Das Wasser sollte von oben den Halter herunter fließen und nicht direkt auf die Spitze gerichtet werden. Der Spitzhalter wird vorsichtig getrocknet indem ein fusselfreies Tuch an ihn gehalten wird. Vor dem Einschleusen ins Vakuum wird die Spitze kurz mit Propanol gespült, um das restliche Wasser zu entfernen. Propanol hat einen hohen Dampfdruck. Es verdampft sofort im Vakuum und kann direkt abgepumpt werden. Wolfram oxidiert schnell an der Raumluft. Deshalb sollte die neue Spitze sofort ins Vakuum überführt werden. Dort muss die neue Spitze vor dem ersten Gebrauch durch sputtern von der Oxidschicht befreit werden. Neu ins Vakuum überführte Spitzen werden für 5 min mit 500 eV bei einem Argondruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar gesputtert. Mit diesen Werten sollte ein Sputterstrom von  $0,1 \mu\text{A}$  erreicht werden. Dieser Wert kann gerade mit dem angebrachten Amperemeter gemessen werden. Das Signal geht jedoch unter, wenn der Messuntergrund  $-0,1 \mu\text{A}$  ist. In dem Fall zeigt das Gerät beim Sputtern Null an. In der Literatur wird auch über andere Methoden zur Entfernung der Oxidschicht, zum Beispiel mit Flourwasserstoffsäure [64], berichtet.

Speziellere Anwendungen, die mit STM-Spitzen arbeiten, wie Spektroskopie oder Elektrochemie direkt an Nanoteilchen, sind an sehr gut definierten und möglichst reproduzierbaren STM Herstellungsmethoden interessiert. So gibt [65] einen Einblick in die Effekte bei der Herstellung von STM-Spitzen und könnte als Anreiz dienen, den jetzigen Herstellungsprozess weiter zu optimieren.

#### 4.4.3 Kleben von AFM-Spitzen

Die Herstellung von funktionierenden AFM-Sonden ist noch schwieriger. Für die verschiedenen Möglichkeiten von AFM-Aufnahmen – *contact*, *non-contact*, in Flüssigkeiten etc. – gibt es eine Vielzahl kommerziell erhältlicher *cantilever* mit angebrachter Spitze. Durch die Wahl des *cantilevers* werden Eigenschaften wie Eigenfrequenz  $f_0$ , Kraftkonstante und Länge bestimmt. Bei der Spitze stehen verschiedene Spitzenformen zur Auswahl. Für die NC-AFM-Aufnahmen wurden  $f_0 = 330$  kHz Sonden der Firma Nanosensors benutzt. Die genauen Spezifikationen sind in Tabelle 6 zu finden. Für die KPFM-Aufnahmen wurden die 75 kHz Spitzen empfohlen, da sie sich besser modulieren lassen und somit einen besseren Kelvinkontrast liefern. Bei den 75 kHz Spitzen gab es trotz sorgfältiger Präparation

große Probleme sie in ihrer Eigenfrequenz schwingen zu lassen und damit Aufnahmen zu gewinnen.

Bezeichnung	Resonanz Frequenz [kHz]	Kraftkonstante [N/m]	Q-Faktor	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Länge [ $\mu\text{m}$ ]	Breite [ $\mu\text{m}$ ]
QHCHR	330	42	30000	4	125	30
QFMR	75	2,8	30000	3	225	28

**Tabelle 6** Verwendete *cantilever*

Diese Sonden stammen aus der PointProbe Plus Reihe des Herstellers Nanosensors [62]. Die Spitzen sind mit einem Radius unter 10 nm spezifiziert. Die 75 kHz *cantilevers* sind besonders geeignet für KPFM Experimente. Doch die Präparation verlief nicht immer erfolgreich. Oft konnten sie nicht in ihrer Resonanzfrequenz angeregt werden.

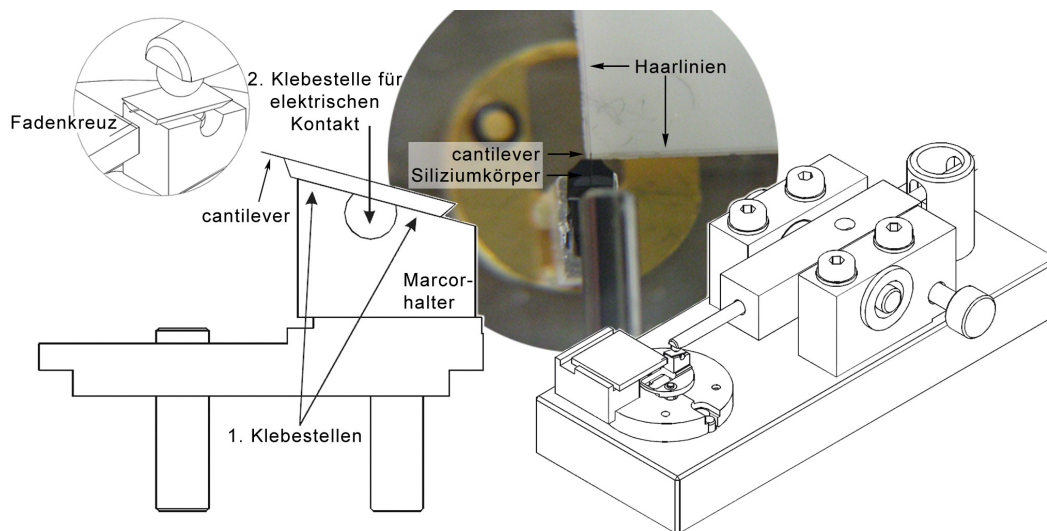
Die gekauften Spitzen müssen exakt auf dem Omicron Spitzenhalter befestigt werden, damit die Positionierung des Lasers auf dem *cantilever*-Rücken gut möglich ist. Befindet sich der Laserspot nicht an der richtigen Stelle des *cantilevers*, funktioniert die externe Schwingungsanregung nicht richtig. Der *cantilever* fängt gar nicht an zu oszillieren oder schwingt in verschiedenen Moden seiner Eigenfrequenz. Das Kleben der AFM-Spitzen erfolgt in zwei Stufen. Beide Male wird die Verbindung mit dem Zweikomponenten Epoxid Kleber H21D der Firma Epoxy-Technology gemacht. Für die perfekte Orientierung des *cantilevers* wird die Spitzenmatrize, die mit dem AFM ausgeliefert wurde, benötigt. Dort wird der Spitzenhalter befestigt. Vor dem ersten Spitzenkleben ist es empfehlenswert den Umgang mit dem Spitzenhalter zu üben. Das Herausnehmen aus der Matrize und das Einsetzen des Spitzenhalters in die Spitzenwechselplatte mit der Pinzette erfordert feinmotorische Präzision. (Fällt während des Umgangs mit dem *cantilever* dieser auf die Spitzenseite oder berührt er einen Gegenstand, kann sofort mit der Präparation eines Neuen begonnen werden. Es lohnt nicht mit dem *cantilever* fortzufahren.)

Eine kleine Menge Kleber wird zu erst im Verhältnis 1:10 mit sauberen Aluminium Stäbchen auf einem Aluminiumblech angerührt. Dabei sollte auf jeden Fall vermieden werden, dass gleiche Stäbchen für beide Klebedosen zu verwenden. Beim Zusammenrühren ist eine leichte Glanzänderung der Kleberkomponenten zu erkennen. Beim ersten Schritt wird eine sehr dünne Schicht Kleber auf die Oberseite des weißen Macor-Halters aufgetragen (siehe Position in Abbildung 4-20). Nun kann der Siliziumkörper mit dem *cantilever* auf den Halter gedrückt werden. Die Box mit den restlichen *cantilevern* sollte, sobald sie nicht mehr gebraucht wird, verschlossen und sicher verwahrt werden.

Es ist wichtig, dass bei der Präparation kein Kleber an *cantilever* oder Spitze kommt. Nach dem Festdrücken wird der Siliziumkörper mit dem großen Hebelarm der Matrize fixiert. Das Schwierigste ist die folgende Positionierung des *cantilevers* im

Bezug zum Spitzenhalter. Dazu wird senkrecht von oben, mit einem starken Vergrößerungsglas und bei guter Beleuchtung, auf den *cantilever* geschaut. Unter dem *cantilever* sind auf dem weißen Feld zwei feine Linien, die ein Kreuz bilden, zu erkennen. Der Mittelpunkt des *cantilevers* muss genau auf dem Kreuz enden. Mit fein dosierten Berührungen des Siliziumkörpers muss *cantilever*-Ende und Kreuz übereinander gebracht werden. Dabei ist die exakt senkrechte Betrachtung des *cantilevers* entscheidend (Abbildung 4-20).

Ist die Positionierung erfolgt, wird der Kleber für ca. 15 Minuten bei 150°C ausgeheizt. Dies geschieht auf einer temperaturgeregelten Chemikalienrührplatte. Zur Kontrolle kann die Aluminiumplatte mit dem restlichem Kleber und einem Stäbchen auf die Platte gelegt werden. Ist nach Ablauf der Zeit beides verbunden, war das Kleberverhältnis in Ordnung und die Zeit angemessen. Werden Spitzen benötigt, die mit Spannung versorgt werden sollen (wie beim KPFM), muss ein zweiter Präparationsschritt erfolgen. Dazu sollte etwas Kleber zurückgehalten werden.



**Abbildung 4-20 Kleben der AFM *cantilever***

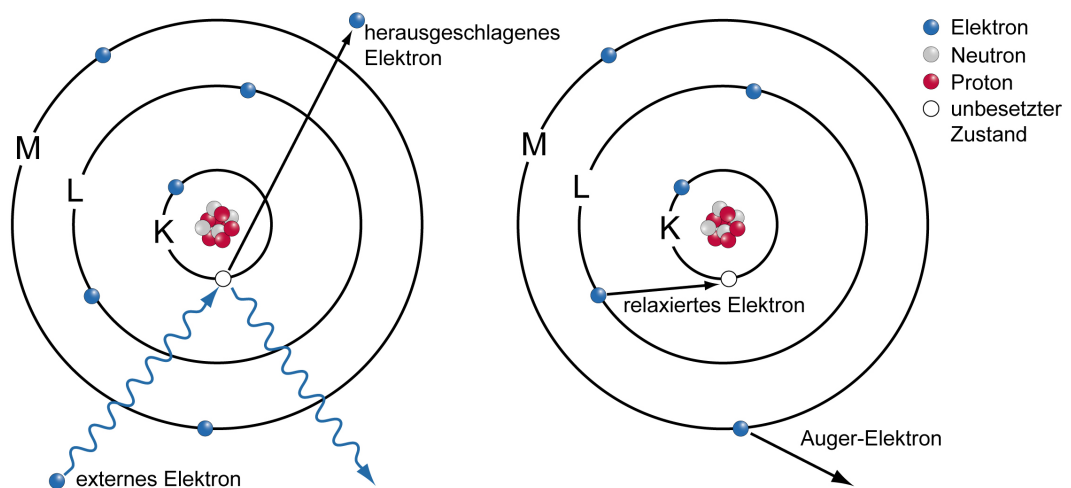
Der *cantilever* wird in zwei Schritten an dem Piezo befestigt. Die Positionen der Klebestellen sind im linken Bild markiert. Rechts ist die Matrize dargestellt, mit dessen Hilfe der *cantilever* auf dem Piezo positioniert wird. Sein Ende muss genau über dem Fadenkreuz liegen [18]. In der Mitte ist ein Photo eines ausgerichteten *cantilevers* abgebildet.

Vor dem ersten Spitzenkleben ist, beim Betrachten von oben, auf dem weißen Halter in einer Mulde ein kleiner, goldener Kontakt zu erkennen. Dieser Kontakt ist das Ende des Spitzenhalterpins an den Spannungen angelegt werden können. Für die Kontaktierung wird, nach der Fixierung des *cantilevers*, von beiden Halterseiten Kleber in das Loch zwischen Siliziumkörper und Mulde gebracht. Wieder wird die gesamte Matrize, wie bei der ersten Präparation, ausgeheizt. Der ausgehärtete Kleber ist leitfähig und stellt die elektrische Verbindung zwischen *cantilever* und Pin her.

Beim Aushärten verzieht sich der Kleber leicht. Aus diesem Grund muss die Präparation in zwei Schritten erfolgen. Der erste Schritt zur Fixierung des *cantilevers*, ist nur mit sehr wenig Kleber auszuführen.

Im Vakuum erfolgt normalerweise keine weitere Behandlung der Spitze. Neue Spitzen, die für KPFM genutzt werden, zeigen meist keinen oder nur einen sehr geringen Kelvinkontrast. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die neuen Sonden einen zu geringen Spitzenradius haben. Bei den Kelvinmessungen wird mit ihnen über einen zu kleinen Bereich gemittelt. Eine weitere Vermutung besagt, dass Adsorbate an der Spitzenoberfläche die Wechselwirkung stören. Für neue KPFM-Spitzen wird deshalb ein kurzes Ausheizen in der Kammer empfohlen oder die Spitzen werden vor einem *bake out* in die Kammer eingeschleust.

## 4.5 Auger-Elektronen-Spektroskopie



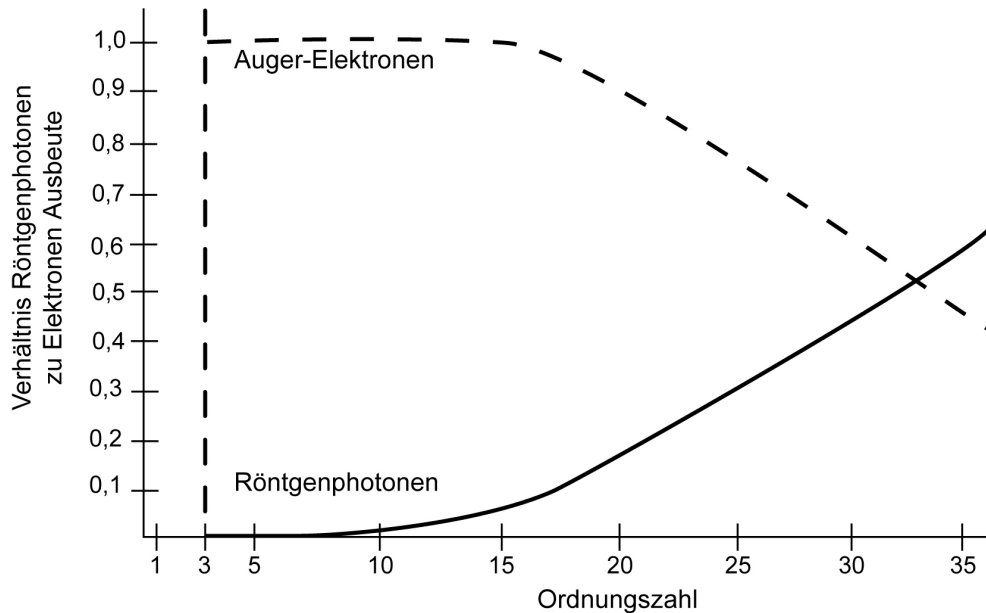
**Abbildung 4-21 Auger-Elektronen-Spektroskopie**

Bei der AES wird mit einem hochenergetischen Elektron ein kernnahes Elektron herausgeschlagen. Danach relaxiert ein Elektron und die freigewordene Energie wird strahlungslos durch ein emittierendes Auger-Elektron abgegeben. Dargestellt ist ein KLM-Auger-Elektron.

Für die Bestimmung der atomaren Oberflächenzusammensetzung kann die Auger<sup>a</sup>-Elektronen-Spektroskopie (AES) genutzt werden [66]. Kernnahe Elektronen werden mit hochenergetischen Elektronen (oder auch Röntgenphotonen) herausgelöst. Die entstandenen Ionen relaxieren mit einem Elektron aus einer höheren Schale. Wird die freiwerdende Energie durch ein Röntgenphoton abgegeben, handelt es sich um Röntgenfluoreszenz. Bei dem Auger-Prozess wird die Energie auf ein Elektron

<sup>a</sup> Benannt nach dem franz. Physiker Pierre Victor Auger, der den Effekt 1926 entdeckte. Der strahlungslose Übergang wurde allerdings 1922 von der österreichisch-schwedischen Physikerin Lise Meitner beschrieben. [66]

abgegeben, das daraufhin emittiert wird. Dabei ist die Energie des emittierten Auger-Elektrons abhängig von den Energieniveaus des Ursprungsatoms. Die Anzahl der detektierten Elektronen werden über ihre Energie aufgetragen und ergeben charakteristische Spektren, über welche die Stoffe identifiziert werden können.



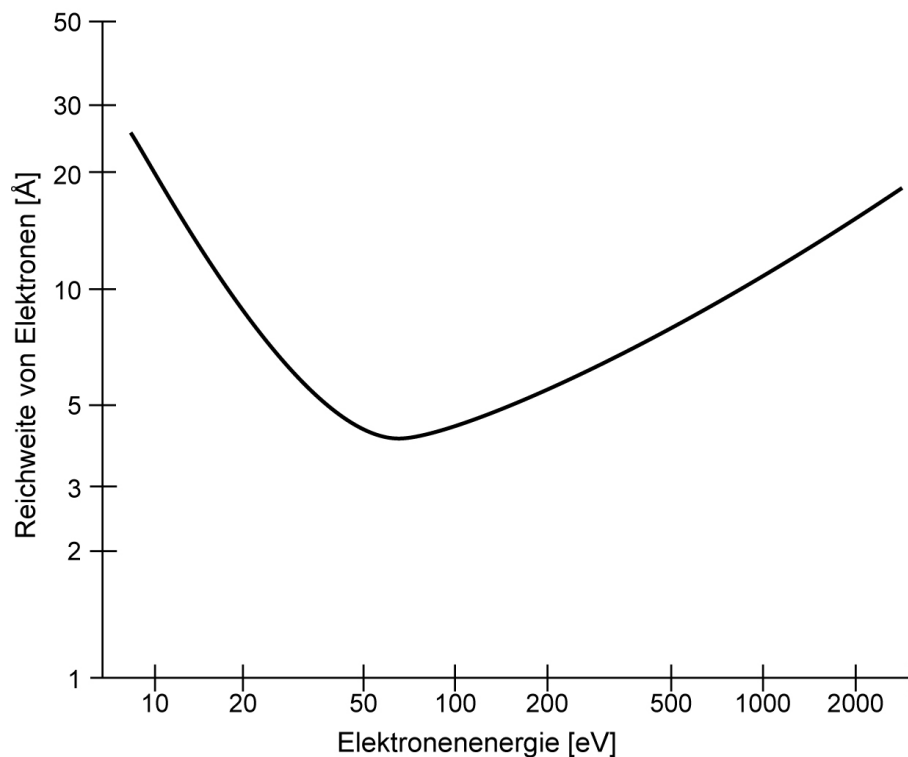
**Abbildung 4-22 Erzeugung von Auger-Elektronen**

Skizziert wurde die Ausbeute von Auger-Elektronen im Verhältnis zu Röntgenphotonen als Funktion der Ordnungszahl der Atome.

Die oben erwähnte Emission eines Röntgenphotons ist ein Konkurrenzprozess zum Auger-Effekt, der abhängig von der Ordnungszahl der untersuchten Materialien ist. Bei geringeren Ordnungszahlen als 9 (Fluor) werden keine Röntgenphotonen erzeugt. Für Elemente über ca. 31 (Gallium) wird mehr Röntgenstrahlung als Auger-Elektronen emittiert (Abbildung 4-22).

Die Aufnahmen für diese Arbeit wurden mit einem zylindrischen Spiegel-Analysator (*cylindrical mirror analyser*; CMA) erstellt. Dieses Gerät reagiert sehr empfindlich auf Abweichungen des optimalen Arbeitsabstands, der mit dem aktuellen Aufbau nicht erreicht werden kann. Die Positionen der Spektrumsausschläge befinden sich dann nicht an den erwarteten Positionen (*energy shift*). Mit der Absicht, genauere Aufnahmen zu erhalten, wird der aktuelle genutzte Messkopf in absehbarer Zeit durch einen Halbkugel-Analysator ersetzt, mit dem auch UPS- und XPS-Aufnahmen gemacht werden können.





**Abbildung 4-23 Eindringtiefe von Elektronen und Emission von Teilchen**

Typische Reichweite von Elektronen in metallischen Festkörpern. Basiert auf der „Universalkurve“ aus [67].

Durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen und der geringen, freien Weglänge der Auger-Elektronen im Material, ist diese Methode sehr oberflächensensitiv<sup>a</sup>. Die Zusammensetzung der Oberfläche wird durch den Vergleich der Spektren mit Referenzen zum Beispiel aus [68] ermittelt.

Die erste Abschätzung der MgO-Bedeckung auf dem Ag-Kristall wurde über das Verhältnis der Ag, Mg und O-Peaks aus Auger-Spektren durchgeführt (5.3.1.1).

---

<sup>a</sup> AES ist auf wenige Atomlagen sensitiv. Nur die oberste Atomlage wird bei der *metastable impact electron spectroscopy* (MIES) untersucht.

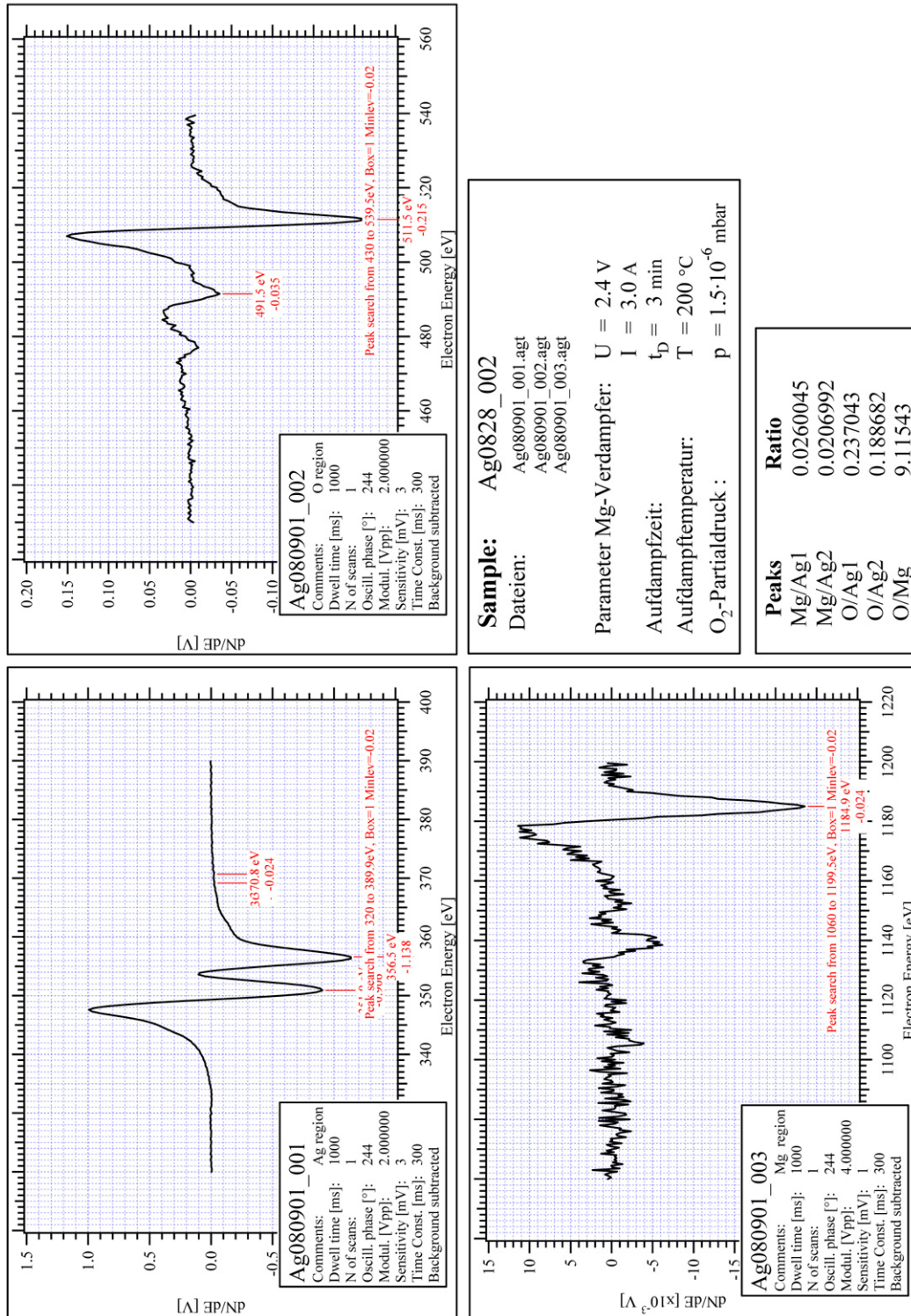


Abbildung 4-24 Ausgewertete Auger-Spektren

Typische Auger-Spektren, wie sie nach den Untersuchungen von MgO auf Silber erstellt wurden. Sie werden stets erst nach den AFM/STM Untersuchungen erstellt, da der Elektronenstrahl den Film zerstört.

## 5 SUBSTRATE

In diesem Kapitel werden die verwendeten Probensubstrate vorgestellt und die nötigen Reinigungs- und Präparationsschritte beschrieben. Für die grundlegenden Experimente zur Clusterdeposition wurde HOPG genutzt (Abschnitt 5.1). Als Substrat für das Wachstum von MgO-Filmen wurde Ag(100) gewählt (Abschnitt 5.2). Wie in Kapitel 1 erwähnt, sollten Ergebnisse unserer Studien direkt mit den erfolgreichen Resultaten der Nanokatalyse verglichen werden. Die Präparation des Systems MgO auf Molybdän waren während der Arbeit noch nicht möglich, weil die benötigten hohen Temperaturen zur Mo-Präparation mit dem aktuellen Aufbau nicht erreichbar sind<sup>a</sup>.

Abschnitt 5.3 schließt das Kapitel mit einer Übersicht über die bereits bekannten Ergebnisse der Präparation von MgO-Filmen auf Silber zu Beginn der Experimente.

### 5.1 HOPG

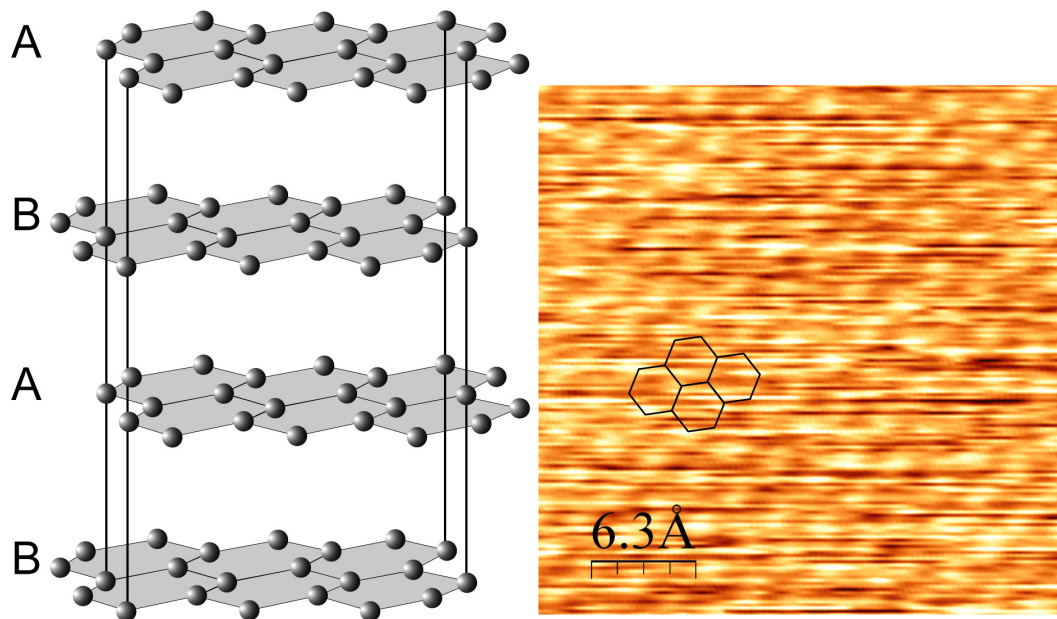
Der **h**ochorientierte **p**yrolytische **G**raphit (HOPG) wird in der Oberflächenanalytik der Rastersondenmethoden als Standardmaterial benutzt. Er zeichnet sich durch seine einfache Handhabbarkeit, leichte Reinigung und Inertheit als sehr gut untersuchtes und verstandenes Substrat aus.

Im Allgemeinen ist Graphit ein sehr häufig vorkommendes Mineral. Es ist neben Diamant und Fulleren die dritte auf der Erde natürlich vorkommende mikrokristalline Modifikation des Kohlenstoffs. Die undurchsichtig schwarze Kristalloberfläche hat einen metallischen Glanz. Es kristallisiert hexagonal. Die besondere Eigenschaft des HOPG ist, dass die einzelnen Graphene-Schichten übereinander ausgerichtet sind. Sie bestehen aus annilierten Kohlenstoffsechsringen. Jedes Kohlenstoffatom innerhalb einer Ebene ist von drei Nachbarn in Form eines Dreiecks umgeben und  $sp^2$ -hybridisiert. Ihre Bindungswinkel betragen alle  $120^\circ$ . Mit jedem seiner Nachbarn bildet es eine lokalisierte  $\sigma$ -Bindung aus. Das vierte Valenzelektron befindet sich in einem p-Orbital senkrecht zu den  $sp^2$ -Orbitalen und bildet delokalisierte (p-p) $\pi$ -Bindungen aus. Die Bindungsordnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung beträgt 1,5, so dass alle Kantenlängen der Sechsecke mit 142 pm gleich groß sind. Die einzelnen Schichten werden nur durch schwache  $\pi$ -Wechselwirkungen und van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Diese delokalisierte Bindung sorgt für die gute elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Schichten ( $2,4 \cdot 10^4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ), die senkrecht zu den Schichten deutlich geringer ( $2,4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ) ist. Durch die verschiedenen Bindungsarten kommt es nicht nur bei

---

<sup>a</sup> Zu den erreichbaren Temperaturen im aktuellem Aufbau und nach dem Umbau siehe auch Kapitel 2.2.1: Manipulator und Probenhalter

der elektrischen Leitfähigkeit zu einem starken anisotropischen Verhalten. Die Härte senkrecht zu den Schichten ist hoch, doch einzelne Schichten lassen sich leicht parallel zueinander verschieben oder ablösen. Durch Scherkräfte kann sich aus hexagonalem Graphit mit der Stapelfolge ABAB, rhomboedrischer Graphit mit der Stapelfolge ABCABC bilden. Durch den Einfluss von Hitze wandelt er sich aber wieder in die stabile Form des hexagonalen Graphits um [69,70].



**Abbildung 5-1 HOPG**

Das Modell zeigt die Schichtstruktur des hexagonalen Graphits. In der STM-Abbildung (bei RT) vom atomar aufgelösten HOPG wurde das hexagonale Gitter eingezeichnet. Wie in den meisten STM-Aufnahmen von HOPG, werden nur die Atome abgebildet, die über einem anderen liegen. Nur mit optimal arbeitenden STMs und sehr viel Geduld kann die wahre Struktur aufgelöst werden.

Im Vakuum sublimiert Graphit bei ca. 3750°C, beim Vorhandensein von Sauerstoff entzündet es sich bei ca. 600°C. Für die Pyrolyse von normalem Graphit zu HOPG werden hohe Temperaturen und eine sauerstofffreie Atmosphäre gebraucht. Im ersten Schritt wird Pyrographit durch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von ca. 2000°C und bei vermindertem Druck von ca. 10 mbar hergestellt. Bei der so genannten chemischen Gasphasenabscheidung bildet sich Pyrographit an glatten Oberflächen. Für die Herstellung von HOPG wird im nächsten Schritt das Pyrographit bei 3000°C nachgraphitiert und die Orientierung der einzelnen Schichten optimiert.

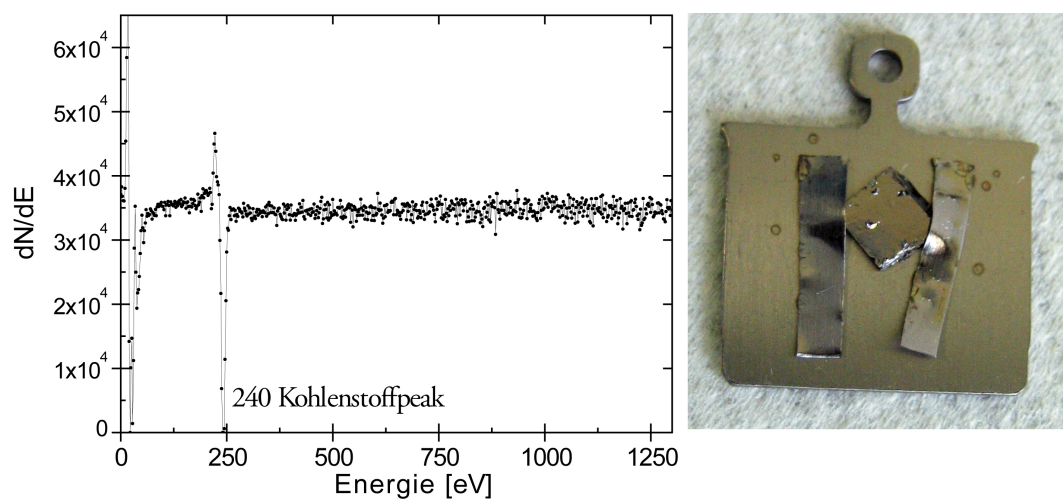
Für die Lokalen Sondenmethoden wird meist die höchste HOPG Qualität (ZYA) benutzt. Sie dient oft zur Kalibrierung der Geräte. Einzelne HOPG Ebenen sollten dabei Differenzen von nur ca. 0,4° besitzen. Diese Qualität wird auch für

Monochromatoren in Synchrotron Beamlines benutzt. Für einfache Experimente reicht auch die nächst schlechtere Qualität (ZYB;  $0,8^\circ$ ).

Bei der Abbildung von HOPG im STM werden nicht alle Atome im Hexagon abgebildet, sondern nur die Atome, unter denen sich ein weiteres Atom befindet. Man misst bei einzelnen Stufenkanten eine Höhe von ca  $0,34\text{ nm}$ . Höher abgebildete Stufen bestehen aus mehreren Schichten.

### 5.1.1 Präparation HOPG

Durch die leichte Bindung der einzelnen Schichten kann die HOPG-Oberfläche leicht gereinigt werden. Aber bei der Probenhandhabung ist darauf zu achten, dass nicht zu große seitliche Scherkräfte auf den Kristall ausgeübt werden, die den Kristall verformen können.



**Abbildung 5-2 HOPG Auger-Spektrum und Probe**

Der gemessene Kohlenstoffpeak liegt nahe dem Referenzwert, der bei  $272\text{ eV}$  liegt [68]. Bis zu einem Wert von ca.  $50\text{ eV}$  zeigen die Spektren Artefakte.

Der HOPG-Kristall ist mit Tantalstreifen auf eine Standard Omicron Platte festgepunktet. Vor dem Einschleusen der Probenplatte ist auf festen Sitz zu prüfen. Für die Präparation des Kristalls muss er von der Probenplatte entfernt werden, damit keine Klebereste auf dem Halter verbleiben.

Aufgrund der chemischen Inertheit kann der erste Präparationsschritt an Luft erfolgen. Dabei wird mit einem Klarsichtklebeband die oberste Schicht abgelöst. Gute Ergebnisse wurden mit dem Produkt „Scotch Magic Tape“ der Firma 3M erzielt. Das Klebeband wird von einer Seite mit einem Werkzeug (zum Beispiel eine Pinzette mit abgeknickter flacher Spitze) auf die Kristalloberfläche gedrückt, so dass die Oberfläche gleichmäßig am Klebeband klebt und keine Luftblasen mehr sichtbar sind. Nun kann das Klebeband wieder vorsichtig von einer Seite her entfernt werden. Im Idealfall bleibt eine komplette Graphene-Schicht am Klebeband hängen. Dadurch wird eine glatte, metallisch glänzende Oberfläche offengelegt. Kleinere Flocken

können vorsichtig angedrückt werden oder es kann versucht werden, sie mit einer Pinzette abzuziehen. Bei einer stark gestuften, unregelmäßigen Oberfläche oder vielen Flocken muss die Prozedur wiederholt werden.

Da normalerweise nur der Kohlenstoff entfernt wird, der mit dem Klebstoff in Berührung kommt, wird die Probe nicht verschmutzt. Alle Verschmutzungen der Oberfläche werden mit entfernt. Wird die Reinigung im Probenhalter durchgeführt, dürfen keine Klebereste am Halter zurückbleiben. Nach dem Abziehen der Probe müssen die Stellen des Halters mit Propanol gereinigt werden, die mit dem Klebeband in Berührung kamen.

Der nächste Reinigungsschritt ist das Aufheizen des Kristalls auf ca. 600°C im Vakuum. Dabei wird der Adsorbatfilm von der Oberfläche – im wesentlichen Wasser aus der Raumluft – verdampft. Nach dem Abkühlen ist die Probe einsatzbereit.

HOPG-Proben können nicht durch Sputtern gereinigt werden. Die durch das Sputtern entstandenen Schäden können nicht durch Ausheizen geheilt werden. Auch schlugen einige Versuche fehl, das HOPG Substrat durch Sputtern zu strukturieren, um Clustermigration zu unterbinden. Schon die minimale Energie, die an der Kammer befindlichen *sputter gun* (300V), erzeugte zu tiefe Krater und eine zu raue Oberfläche, auf der keine Cluster abgebildet werden konnten.

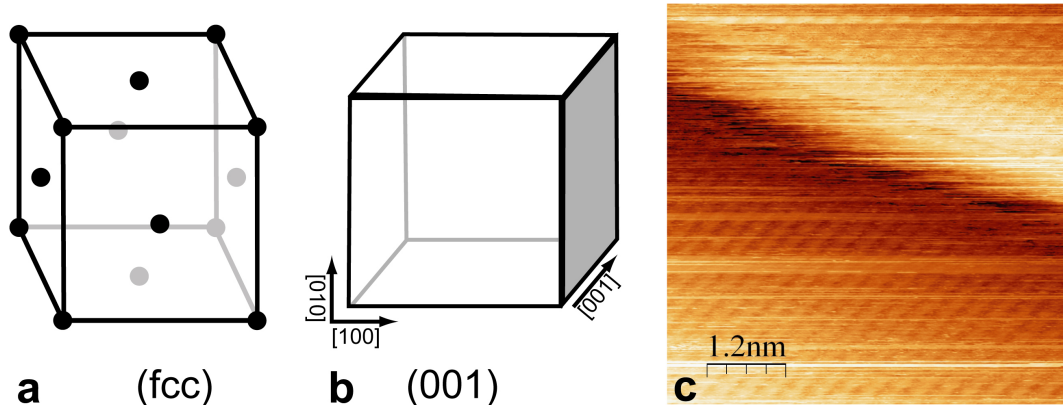
## 5.2 Silber

Silber ist ein duktil<sup>a</sup> Schwermetall aus der elften Hauptgruppe. Seine chemische Bezeichnung Ag leitet sich vom lateinischen Namen argentum ab. Es ist das Edelmetall mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma = 62 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Seine thermische Leitfähigkeit ( $429 \text{ W} \cdot (\text{m K})^{-1}$ ) wird nur von einigen Supraflüssigkeiten und Diamanten übertroffen. Silber ist weiß (metallisch) glänzend. Dabei reflektieren adsorbatfreie, unkorrodierte Oberflächen fast 100 % des sichtbaren Lichts. Es kristallisiert in einem fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von 408,54 pm. Für unsere Studien benutzen wir die mechanisch polierte (001) Oberfläche eines Silbereinkristalls (Ausrichtung:  $\sim 0,1^\circ$ ; Reinheit: 99,999 %; Surface Preparation Laboratory) [69,70].

Der Silberkristall wurde auch genutzt, um die Kalibrierung des Z-Piezos zu überprüfen. Dazu wurden die Höhen von einzelnen Stufenkanten vermessen und der Mittelwert gebildet. Aus 16 Messungen wurde ein Wert von  $2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$  ermittelt. Der Literaturwert für die Höhe einer Stufenkante im fcc-Gitter ist durch die halbe Gitterkonstante ( $2,04 \text{ \AA}$ ) gegeben. Damit werden Strukturen in den Aufnahmen mit einem Faktor von ca. 1,13 höher abgebildet.

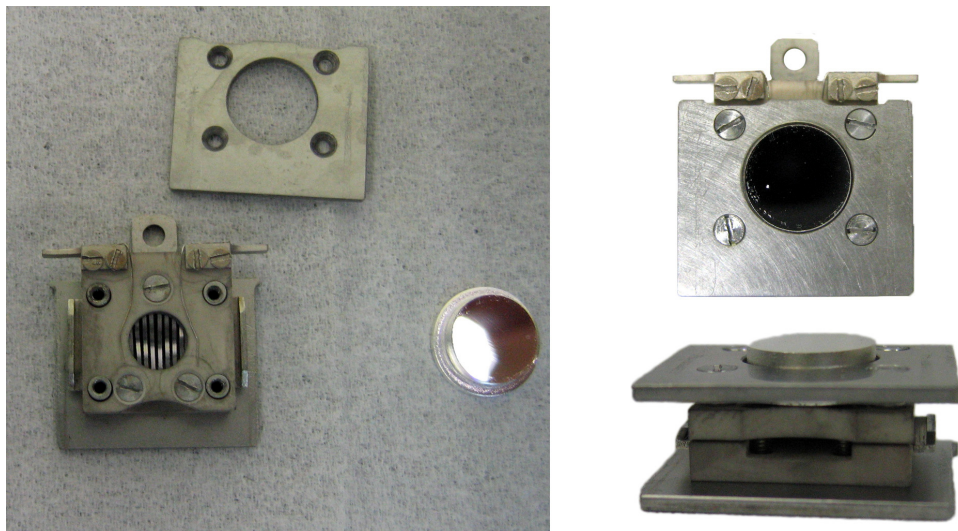
---

<sup>a</sup> duktil: sehr weich, gut verformbar



**Abbildung 5-3 Übersicht Silber**

- (a) Kristallstruktur (kubisch flächenzentriert) des Silbers. Siehe auch Modell in Kapitel 7 (Abbildung 7-1; Seite 114).
- (b) Orientierung der Silberkristalloberfläche nach den Millerschen Indizes.
- (c) Atomar aufgelöste STM-Aufnahme des verwendeten Silberkristalls.



**Abbildung 5-4 Probenhalter der Silberprobe**

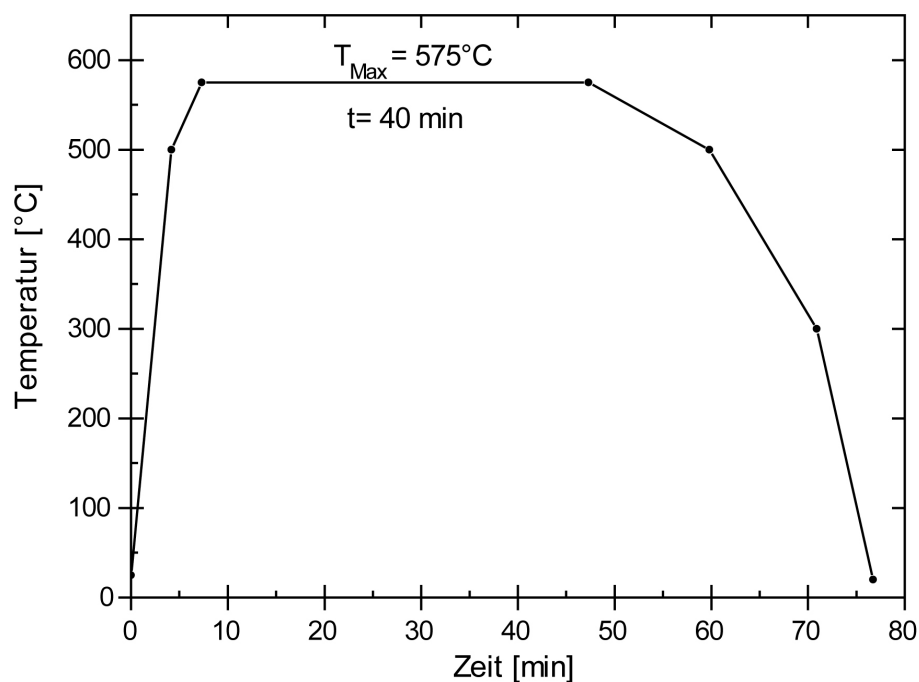
Die Abbildung zeigt den doppelstöckigen Probenhalter mit eingebauter Widerstandsheizung, auf dem der Silberkristall befestigt wird.

### 5.2.1 Präparation Silber

Silber kann, wie die meisten Edelmetalle, leicht im Vakuum präpariert werden. Die Vorgehensweise ist bei vielen Metallen ähnlich [71]. Zuerst wird die Oberfläche von Adsorbaten durch Sputtern befreit. Danach wird die kraterübersäte Oberfläche durch Erhitzen wieder ausgeheilt (*annealing*). Beim *annealing* wird das Metall auf ca. 60 % seiner Schmelztemperatur erhitzt. Dabei werden die Oberflächenatome mobil und finden sich beim Abkühlen an den energetisch günstigsten Positionen ein. Im Idealfall bilden sie eine glatte Oberfläche. Bei dem Silberkristall mit einem

Schmelzpunkt von  $961^{\circ}\text{C}$  wird als Ausheiltemperatur  $575^{\circ}\text{C}$  (59 %) gewählt. Bei einer Temperatur von  $2212^{\circ}\text{C}$  siedet Silber unter Bildung eines blauen Dampfes.

Die Experimente mit den MgO-Filmen haben auch gezeigt, dass bei geringeren Temperaturen die Silberatome auf der Oberfläche sehr mobil sind. Da Silber bereits bei Temperaturen um  $700^{\circ}\text{C}$  einen deutlichen Dampfdruck besitzt, sollten bei der Präparation keine höheren Temperaturen als die hier beschriebenen verwendet werden. Um für die Aufnahmen möglichst große Terrassen zu bekommen, wird die Probe kontrolliert langsam abgekühlt. In unserem Aufbau kann die Temperatur mit einem programmierbaren Regler gesteuert werden (Abbildung 5-5).



**Abbildung 5-5 Temperaturverlauf der Silber-Ausheilprozedur**

Das Diagramm zeigt den Temperaturverlauf bei der Silberpräparation. Besonderen Wert wurde auf das langsame Abkühlen des Kristalls gelegt, damit sich möglichst große Silberterrassen ausbilden.

Bei der Präparation eines neuen Kristalls sollte das erste Erhitzen langsam erfolgen, damit die Pumpen genug Zeit haben, die ausdampfenden Verunreinigungen abzupumpen und der Druck niedrig bleibt. Wichtig ist das vorherige Sputtern, damit die möglichen Adsorbate und Verunreinigungen nicht eingeschmolzen werden. Die Präparationsschritte werden bei neuen Substraten wiederholt durchgeführt – je nach Material und Reinheit drei bis zehn Mal. Die Ausheiltemperatur wird schrittweise gesteigert, bei den letzten Schritten auch über der späteren Ausheiltemperatur. Durch die hohen Temperaturen treten Verunreinigungen an die Oberfläche und werden



durch das Sputtern abgetragen. Die Sauberkeit der obersten Lagen der Probe kann in der Anlage mit einem Auger-Spektrum überprüft werden (Kapitel 4.5).

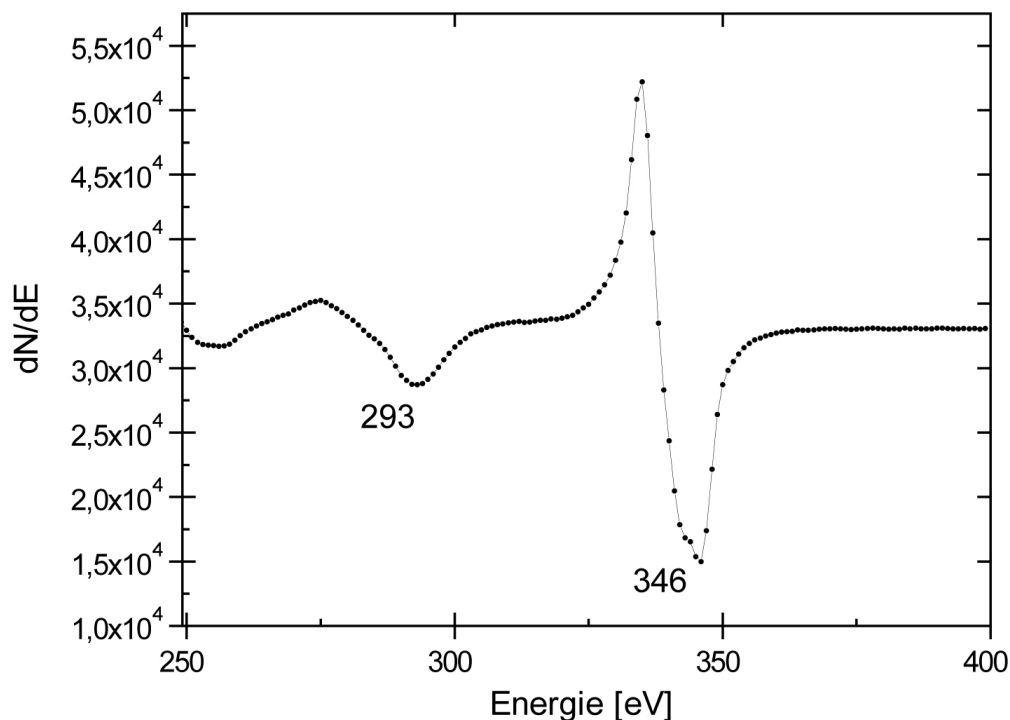


Abbildung 5-6 Auger-Spektrum von Silber

In dem Spektrum ist der charakteristische Doppelpic des Silbers deutlich zu erkennen. Die Referenzwerte liegen bei 304 eV und 356 eV [68].

Der letzte Schritt vor dem ersten Experiment ist das Ausheilen bei der Standard-Temperatur, die wie beschrieben unter den letzten Temperaturen lag, damit nicht neue Verunreinigungen an die Oberfläche treten. Die Sputterenergie für Silber liegt bei 500 eV bis 750 eV. Eine Übersicht der Präparationsparameter ist in Tabelle 7 zu finden.

	HOPG	Ag	1 ML MgO / Ag	Mo
Sputterenergie	-	750 eV	1 keV	-
Sputterdauer	-	20 min	45min	-
Ausheiltemperatur	600°C	575°C	550°C	(1800/2100)°C
Ausheildauer	25 min	40 min	25 min	(20/0,5) min

Tabelle 7 Präparationstemperaturen der verschiedenen Substrate

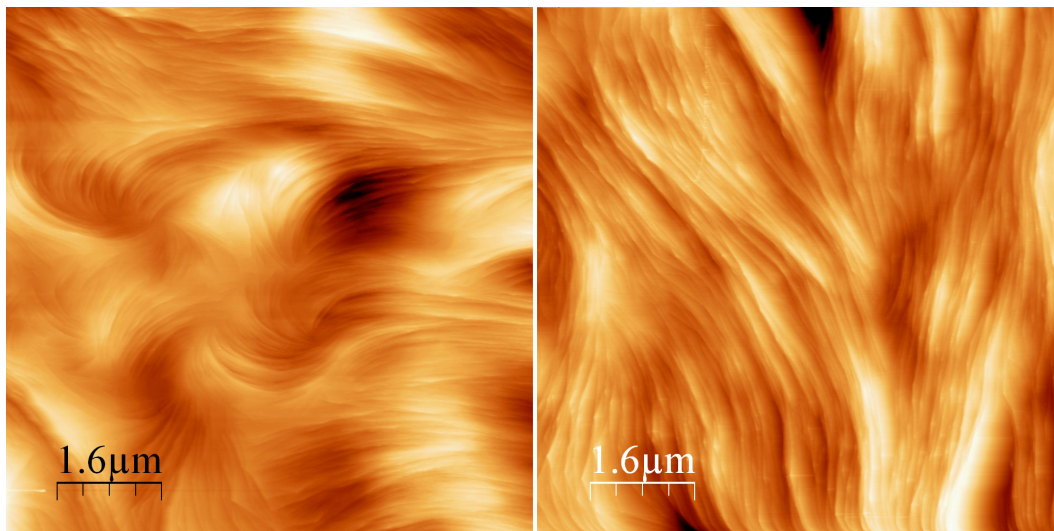
HOPG kann nach dem Sputtern nicht durch Erhitzen ausgeheilt werden.  
 Ag wird ca. 40 min auf der Ausheiltemperatur gehalten, dann bis auf 300°C sehr langsam abgekühlt. Der gesamte Ausheilprozess (Abbildung 5-5) dauert ca. 75 min.  
 Mo wird als Vergleich aufgeführt. Bei der üblichen Präparation [71] hält man den Kristall auf 1800°C und *flushed* ihn kurz auf 2100°C. Verunreinigungen können in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt werden.

Um die harten Magnesiumfilme von der Silberoberfläche abzutragen, hat sich herausgestellt, dass die Sputterenergie auf 1keV und die Dauer auf ca. 45 min erhöht werden muss.

### 5.3 Magnesiumoxidinseln auf Silber

Dünne Magnesiumoxidfilme haben sich als idealer Träger von katalytisch aktiven Goldclustern herausgestellt.

Das Magnesiumoxid (umgangssprachlich auch Magnesia genannt) ist ein elektrischer Isolator, der farblose Kristalle in der NaCl-Struktur bildet. Die Gitterkonstante beträgt 421,2 pm, seine Bandlücke 7,8 eV. Die Bandlücke wird durch einen unbesetzten Oberflächenzustand auf einen Wert von 6,1 eV an der Oberfläche reduziert [72]. Es besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt von 2800°C. Deshalb wurden bisher in der Anlage auch keine MgO-Kristalle direkt verdampft.



**Abbildung 5-7 Silberoberfläche nach Oxidation**

Die sehr großen STM-Aufnahmen ( $8 \mu\text{m}^2$ ) zeigen die Silberoberfläche nach 5 Minuten in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre bei  $T = 280^\circ\text{C}$ . Die Stufenkanten bleiben jedoch auf mikroskopischem Niveau unverändert gerade. Der Sauerstoff beeinflusst die Oberfläche nicht. Erst nach dem Aufbringen des MgO verändern sich die Stufenkanten (Abbildung 5-8). Durch den großen Ausschnitt kann die innere Struktur des Silberkristalls erkannt werden. STM-Parameter:  $U = 0,3 \text{ V}$ ;  $I = 0,6 \text{ nA}$ .

Die drei gebräuchlichsten und in der Literatur gut untersuchten Verfahren zur Herstellung von epitaktischen MgO-Filmen sind die Sputter-Deposition, die Oxidation einer deponierten Magnesiumschicht und die direkte Oxidation des Magnesiums durch das Verdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre. Untersuchungen haben ergeben, dass die zuletzt genannte Methode die geeignetsten Filme liefert [73]. Da die Oxidationssgeschwindigkeit der Ag(100)-Oberfläche sehr gering ist, wird der

epitaxische Prozess vom Silberoxid nicht beeinflusst [74]. Auch in unseren Untersuchungen konnten, nach längerem Heizen des Silberkristalls in einer Sauerstoffatmosphäre, keine Veränderung im Auger-Spektrum oder in den STM Bildern beobachtet werden (Abbildung 5-7).

Allerdings besitzt Sauerstoff eine große Affinität zu oxidischen Oberflächen. So haben die obersten Lagen, der auf diese Weise hergestellten MgO-Filme, einen leichten Sauerstoffüberschuss [73].

Nach Valeri *et al.* haben die durch Sputter-Deposition hergestellten Filme immer eine ideale Stöchiometrie, die jedoch zu mehrlagigen Inselstrukturen tendiert und erst bei Bedeckungen ab 3 ML einen geschlossenen Film bildet [75]. Auch bei den anderen Herstellungsverfahren ist das, für das System typische, Wachstum von quadratischen MgO-Inseln zu beobachten [76,77,78].

Im Vergleich zu anderen gängigen Substraten fällt bei der MgO/Ag-Grenzfläche der geringe Gitterversatz von 2,9 % auf. Dies verspricht ein besseres Filmwachstum als bei Fe(100) mit einem Gitterversatz von 3,7 % und Mo(100) mit 5,5 % und damit einen geringeren Versatz bzw. weniger Korngrenzen im Film [73].

MgO bildet auf Ag(100)-Oberflächen (1x1)-Bedeckungen aus. Die Sauerstoffanionen sitzen direkt über den Silberatomen. Die Magnesiumionen sind über den quadratischen Zwischenräumen vierfach koordiniert [79,80]. In den ersten 9 ML wurde eine verzerrte Struktur (3,6 % Ausdehnung in der Wachstumsrichtung, 3,1 % Kontraktion parallel zur Oberfläche) festgestellt, die später die Struktur des Festkörpers annimmt [81,82]. Andere theoretische Studien ergaben auch Hinweise auf eine Riffelung innerhalb dieser Systeme [83,79].

Die besondere Kombination von einem sehr harten Adsorbat und einem eher weichen Substrat führt wahrscheinlich dazu, dass sich die aus dem Gitterversatz resultierenden Spannungen im Silber abbauen [75,73]. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die üblicherweise relativ schwache Bindung zwischen oxidischem Adsorbat und metallischer Oberfläche, beim Ag/MgO-System so gering ist, dass die Diffusion dünner Inseln möglich ist, ohne dass es zu Versetzungen im Substrat kommt [78]. Untersuchungen von Schwingungsmoden deuten hingegen auf noch vorhandenen Spannungen in der Grenzfläche Substrat/Adsorbat hin [84].

Die von uns untersuchten dünnen (wenige ML dicken) MgO-Filme unterscheiden sich sehr stark in ihren Eigenschaften von dem des Festkörpers oder den dicker Filme, die sich schon ähnlich dem Festkörper verhalten. Die Ursache für dieses Verhalten liegt bei verschiedenen Faktoren. Zum einen bilden sich die makroskopischen Eigenschaften des Isolators mit wachsender Filmstärke heraus. Dabei sinkt der Einfluss des plasmonischen Ag(100)/MgO(100)-Grenzflächenzustandes auf die Zustandsdichte [72,85,86]. Zum anderen führt ein Ladungstransfer zwischen dem Film und dem Substrat zu einer Verminderung der Austrittsarbeit [79]. Die vollständigen elektronischen Eigenschaften des MgO-

Festkörper bilden sich jedoch schon nach wenigen Monolagen aus, so dass sich diese Einflüsse nur in einem sehr geringen Bedeckungsintervall feststellen lassen [72].

### 5.3.1 Präparation von dünnen Magnesiumoxidfilmen

Für die Herstellung der Filme wurde die Mg-Deposition in einer Sauerstoffatmosphäre gewählt, da unsere Arbeitsgruppe, durch die erfolgreichen MgO-Depositionen auf Mo, eine hohe Expertise auf diesem Gebiet besitzt. Außerdem können mit dieser Methode die besten epitaktischen Filme erstellt werden [73].

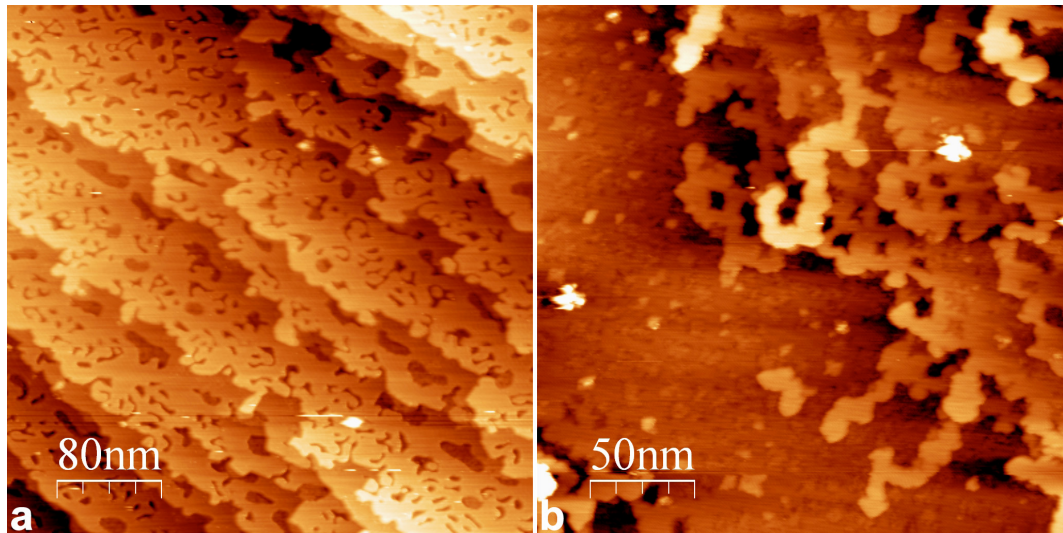
Für die Verdampfung wurde der in Kapitel 2.2.2 ausführlich beschriebene Mg-Verdampfer entwickelt und eingesetzt. Der Sauerstoffpartialdruck war während des Prozesses  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Dieser Wert ist viel höher, als für die stöchiometrische Oxidation des MgO nötig. Da aber der  $O_2$  keinen Einfluss auf das Silber hat, wird der höhere Wert gewählt, damit das gesamte, auf die Oberfläche treffende Magnesium oxidiert<sup>a</sup>. Ein viel wichtiger Parameter ist die Temperatur des Substrates. Um die Beweglichkeiten des MgO, für ein gleichmäßiges Wachstum, auf der Oberfläche zu erhöhen, muss das Silber erhitzt werden. Mit dem verwendeten Probenhalter (Kapitel 2.2.1) erfolgt die Temperaturkontrolle mittels Thermoelementen unter dem Substrat auf  $\pm 2^\circ\text{C}$  genau. Die Schwierigkeit war die optimale Temperatur zu finden, bei der die Atome des weichen Silbersubstrats noch nicht mobil genug sind, um die MgO-Insel zu umfließen. Aufgrund des sehr mobilen Silber musste auch auf *post annealing* verzichtet werden (Abbildung 5-8). Bei zu tiefen Temperaturen bilden sich keine epitaktischen MgO-Filme. Die besten Ergebnisse wurden bei Substrattemperaturen von  $205^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  erzielt.

Der Mg-Fluss, der auf die Oberfläche trifft, ist der andere entscheidende Parameter, dessen Regelung sich jedoch viel schwieriger gestaltet. Durch die elektrische Leistung am Filament wird die Temperatur und damit der Dampfdruck des Magnesiums bestimmt. Während des Heizens ist der Widerstand des Filaments jedoch nicht konstant. Ändert sich der Kontakt zwischen Filament und des teilweise oxidierten Magnesiumbandes durch Vibration oder thermischer Ausdehnung, ändert sich auch der Widerstand, die deponierte Leistung, die Temperatur des Magnesiums und damit auch der Magnesiumfluss. Der Tantaldraht glüht bei einem fest gewählten Filamentstrom von 2,9 A und Spannungen zwischen 2,4 V und 2,6 V. Durch den heißen Draht wird Magnesium verdampft, sobald das Glühen sichtbar ist. Die beobachteten unterschiedlichen, nicht reproduzierbaren Bedeckungen zeigen, dass der Fluss selbst bei einem festen Strom-Spannungs-Paar variiert. Die Bedampfungszeit von 3 Minuten ergab dabei eine Bedeckung von ca. 0,4 bis 1 ML.

---

<sup>a</sup> Ob das Magnesium in der  $O_2$ -Atmosphäre oxidiert oder erst auf der Oberfläche reagiert, ist letztendlich noch nicht geklärt. Man geht aber wegen des großen Sauerstoffüberschusses von einer sofortigen Oxidation aus.

Wegen der Nichtreproduzierbarkeit der Filme wird das Verdampfungskonzept zu einer Knudsen-Zelle hin geändert (siehe auch Ende Kapitel 2.2.2).



**Abbildung 5-8 Veränderung der Ag-Oberfläche durch MgO und *post annealing***

- (a) Die STM-Aufnahme zeigt die Substratoberfläche nach dem *post annealing* (550°C) des MgO-Films. Das weiche Silber ist bei hohen Temperaturen so mobil, dass die Stufen um die Inseln fließen oder sie gar überdecken. STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .
- (b) Das MgO auf der Oberfläche verändert die Form der Stufenkanten. STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,075 \text{ nA}$ .

### 5.3.1.1 Die Kalibrierung des Magnesiumverdampfers

Zum Zeitpunkt des Mg-Verdampferinbaus gab es keine Schwingquarzwage in der Kammer, mit der die Filmdicke bestimmt werden konnte. Die Kalibrierung des Verdampfers erfolgte mit dem Auger-Spektrometer. Wird die Menge von MgO auf der Silberoberfläche schrittweise erhöht, so werden die Silberpeaks immer kleiner und die Magnesiumpeaks größer. Das Verhältnis der Intensität des Silber- zum Magnesiumpeak zeigt den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Magnesium an. Dieses Verhältnis wird in ein Diagramm in Bezug zur Aufdampfzeit eingetragen. An den linearen Anstieg des Graphen lassen sich zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung anlegen. Der Schnittpunkt dieser Geraden lässt die Zeit erkennen, in der sich ein geschlossener Film bildet. Der Wert liegt bei ungefähr 22 Minuten. Zur Veranschaulichung ist die Auswertung in Abbildung 5-9 wiedergegeben. Der Wert für den Strom (3 A) wurde aus Erfahrungswerten gewählt. Für das Verdampfen von Mg ist das Filament heiß genug, wenn es zu glühen beginnt.

Aus der Literatur war bekannt, dass sich auf der Silberoberfläche zuerst MgO-Inseln bilden (Kapitel 5.3). Die Inseln schließen sich frühestens bei einer Bedeckung von 3 Monolagen (ML) zu einem geschlossenen Film. Für die ersten STM-Aufnahmen wurde eine Bedampfungszeit von 3 Minuten gewählt. Dies sollte ungefähr einer halben ML entsprechen. Bei den folgenden STM-Untersuchungen wurde

beobachtet, dass sich die Filmqualität bei niedrigeren Mg-Flüssen verbessert. Daraufhin wurden die meisten Filme mit einem Strom von 2,9 A produziert. Die beschriebene Methode hat einen systematischen Fehler. Die Aufnahme eines Auger-Spektrums zerstört die Oberfläche zum Teil. So wurde bei jedem Messwert ein wenig MgO abgetragen. Vielleicht führte die aufgeraute Oberfläche zu anderen Wachstumsmechanismen.

Point	I_dose	I_Ag1	I_Ag2	I_O	I_Mg	I_Mg_div_I_Ag1	I_Mg_div_I_Ag2	I_O_div_I_Ag1	I_O_div_I_Ag2	I_Mg_div_I_O
0	0	0.333	0.426	0	0	0	0	0	0	
1	5	0.19	0.25	0.052	0.005	0.0263158	0.02	0.273684	0.208	0.0961538
2	10	0.164	0.22	0.072	0.007	0.0426829	0.0318182	0.439024	0.327273	0.0972222
3	15	0.135	0.18	0.095	0.01	0.0740741	0.0555556	0.703704	0.527778	0.105263
4	20	0.097	0.132	0.102	0.012	0.123711	0.0909091	1.05155	0.772727	0.117647
5	25	0.068	0.092	0.108	0.012	0.176471	0.130435	1.58824	1.17391	0.111111
6	30	0.057	0.08	0.118	0.014	0.245614	0.175	2.07018	1.475	0.118644
7	35	0.044	0.061	0.117	0.015	0.340909	0.245902	2.65909	1.91603	0.128205
8	40	0.035	0.047	0.119	0.016	0.457143	0.340426	3.4	2.53191	0.134454
9	45	0.0273333	0.0393333	0.123	0.015	0.548781	0.381356	4.5	3.12712	0.121951
10	50	0.027	0.0343333	0.121333	0.014	0.518519	0.407767	4.49383	3.53398	0.115385
11	55	0.021	0.029	0.118	0.016	0.761905	0.551724	5.61905	4.06897	0.135593
12	55	0.0188	0.028	0.117	0.015	0.797872	0.535714	6.2234	4.17857	0.128205
13	63	0.0176	0.024	0.119	0.016	0.909091	0.666667	6.76136	4.95833	0.134454
14	71	0.01	0.013	0.122	0.016	1.6	1.23077	12.2	9.38461	0.131148
15	79	0.006	0.009	0.111	0.016	2.66667	1.77778	18.5	12.3333	0.144144
16	87	0.005	0.006	0.112	0.015	3	2.5	22.4	18.6667	0.133929
17	95	0.003	0.002	0.113	0.017	5.66667	8.5	37.6667	56.5	0.150442

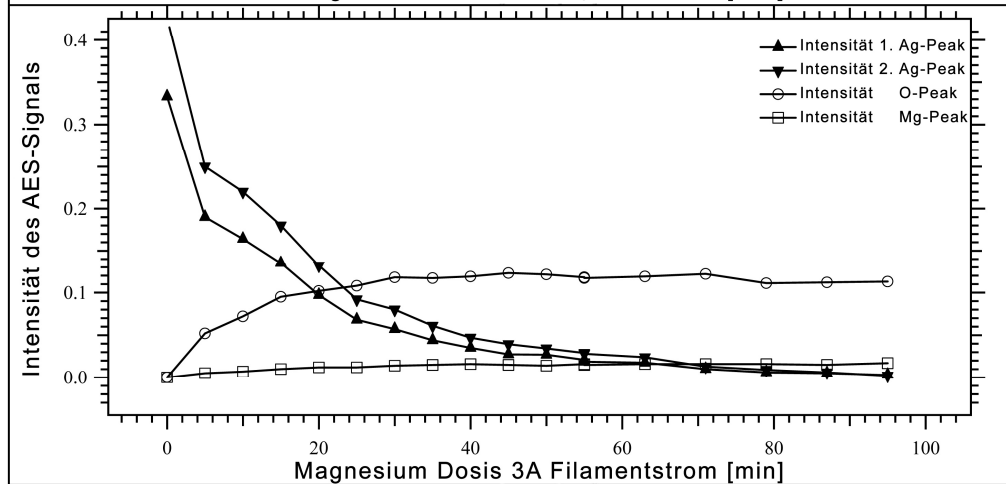
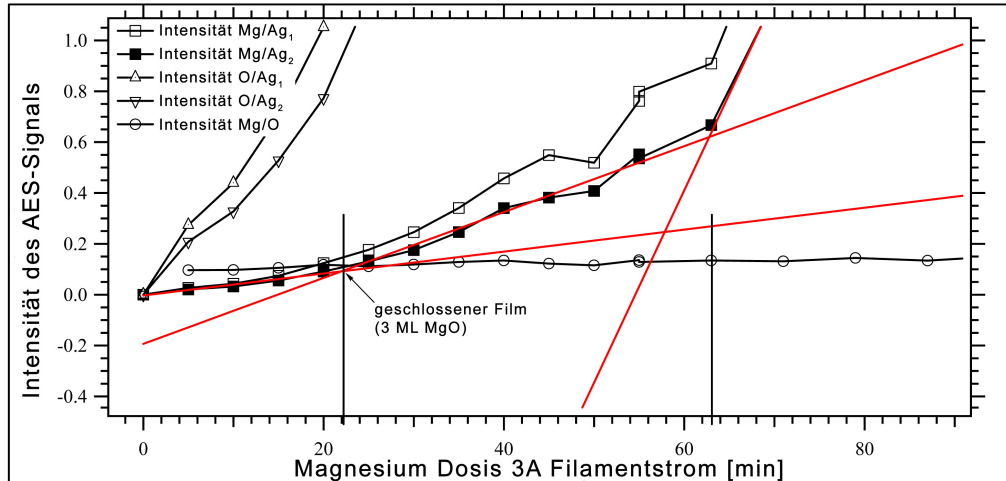


Abbildung 5-9 Auswertung von Auger-Spektren zur Kalibrierung des Mg-Verdampfers

Mit dem Verhältnis der Mg- und Ag-Peak Intensitäten bei verschiedenen Aufdampfdauern konnte der Mg-Verdampfer kalibriert werden. Durch den Schnittpunkt der Geraden, die an den Graph des Verhältnisses gelegt wurden, erhält man den Zeitpunkt, zu dem sich ein geschlossener Film gebildet hat.





## 6 ERGEBNISSE: GOLDCLUSTER AUF HOPG

### 6.1 *Soft landed/pinned* Goldcluster

Zum besseren Verständnis der Clusterdeposition und zur Optimierung der Versuchsparameter erfolgten die ersten Experimente mit massenselektierten Clustern auf HOPG. Bei einer Deposition mit einer geringen kinetischen Energie, das heißt  $E_{\text{kin}} \leq 1$  eV pro Atom, wird von einer zerstörungsfreien Landung der Cluster auf der Oberfläche ausgegangen. Die sanfte Aufbringung der Cluster wird *softlanding* genannt. Unter diesen Bedingungen auf die Oberfläche gebrachte Cluster sind so leicht gebunden, dass sie bei Raumtemperatur mobil sind [87,88]. Sie können sich frei auf dem Substrat bewegen, bis sie auf einen Defekt oder eine Stufenkante treffen. Dort wirken größere Kräfte, die den Cluster fest halten. Einmal eingefangene Cluster bilden Agglomerationspunkte für weitere Cluster [89]. Sie lagern sich um den ersten Cluster herum an oder verschmelzen mit ihm. In den NC-AFM-Aufnahmen (Abbildung 6-1 a) sind deshalb an den Stufenkanten Objekte verschiedener Größe zu identifizieren, obwohl die Cluster massen- und damit auch grössenselektiert wurden.

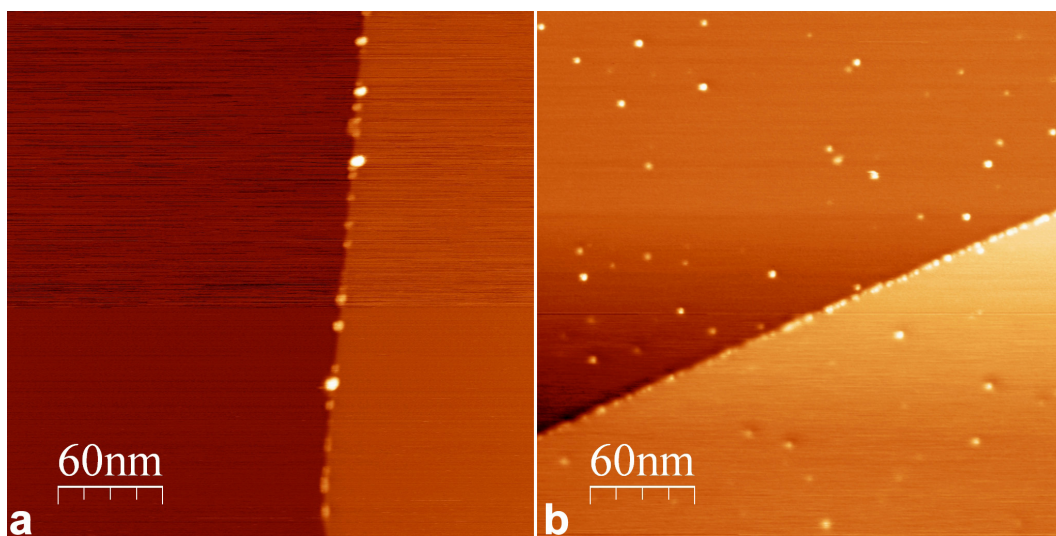


Abbildung 6-1 *Au<sub>8</sub>-Cluster softlanded* und *Au<sub>9</sub>-Cluster pinned*

- (a) *Au<sub>8</sub>*-Cluster wurden mit einer Beschleunigungsspannung von -30 V deponiert. Sie wandern zu Stufenkanten. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -6$  Hz.
- (b) *Au<sub>9</sub>*-Cluster wurden mit einer Beschleunigungsspannung von -200V deponiert. Nur ein Teil der Cluster wird verankert. Die Anderen sind an der Stufenkante zu finden oder sind mit verankerten Clustern agglomeriert. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -30$  Hz.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Mobilität der Cluster zu reduzieren, um die massenselektierten Cluster einzeln auf der Oberfläche zu untersuchen.

Die Absenkung der Substrattemperatur während der Deposition, um die kinetische Energie der Cluster auf der Oberfläche zu reduzieren, ist technisch im Labor möglich. Dieses Vorgehen ist für spätere Experimente geplant. Dazu werden Manipulator und Mikroskop eingekühlt. Aufnahmen einer kalten Probe im warmen Mikroskop sind wegen zu starker Temperaturdrift nicht möglich.

Die Graphitoberfläche wird durch Argonbeschuss mit Defekten versehen. An diesen Stellen sollte die Migration der Cluster unterbrochen werden. Die *sputter gun* raut jedoch die Oberfläche, selbst bei ihrer geringsten Beschleunigungsenergie (300 V) und nur wenigen Sekunden Beschuss, zu stark auf. Die Oberfläche erscheint auf STM-Abbildungen stark zerklüftet. Nach Clusterdepositionen konnten Cluster nicht von Defekten unterschieden werden.

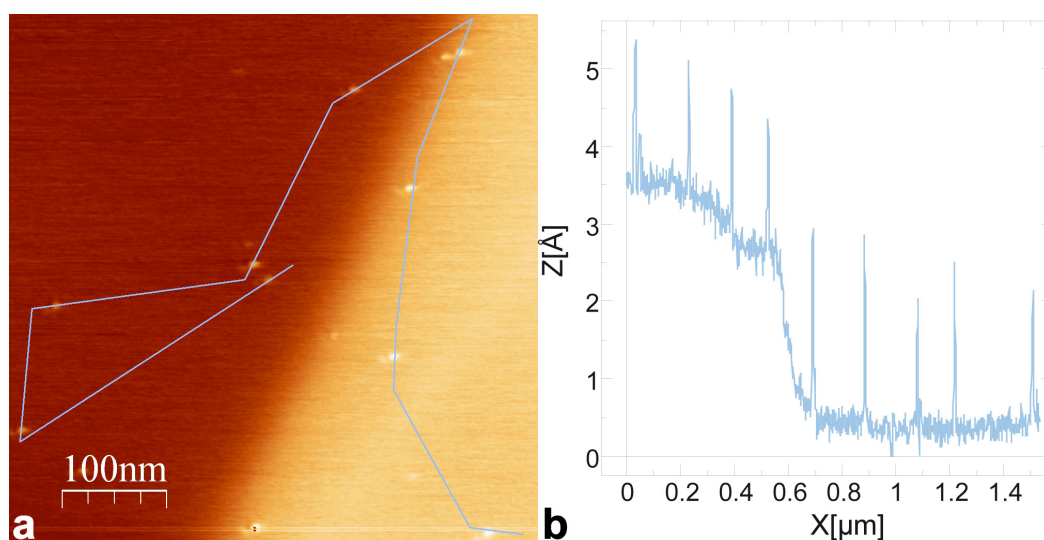
Eine weitere Möglichkeit, die Clustermigration zu unterbinden ist die Cluster mit hoher Energie zu deponieren [90]. Unsere Experimente basieren auf den Untersuchungen von Palmer *et al.*. Sie zeigten, dass Silbercluster, ab einer bestimmten kinetischen Energie, Defekte in das HOPG schlagen, in denen sie dann verbleiben [91,92]. Dieser Effekt wird *pinning* (*to pin* – feststecken, verankern) genannt. Aus ihren Experimenten erhielten sie eine Formel, um die nötige Aufschlagsenergie  $E_{kin}$  für die Herauslösung eines einzelnen Kohlenstoffatoms in Abhängigkeit der Atomanzahl  $n$  des Clusters, zu berechnen (Formel (6.1)). Der so entstehende Defekt bindet dann den Cluster. Für die Berechnung wird der Wert der Energie, mit der ein Kohlenstoffatom aus dem HOPG gelöst werden kann  $E_c$  (= 4,6 eV) und die Massen  $m_x$  der beteiligten Elemente benötigt.

$$E_{kin} = \frac{E_c (m_C + n m_{Au})^2}{4 m_C n m_{Au}} \quad (6.1)$$

Für einen  $Au_8$ -Cluster ergibt die Formel eine Energie von  $E_{kin} = 153$  eV. Die ersten Experimente wurden mit einer Beschleunigungsspannung von -160 V durchgeführt. Die dazugehörigen NC-AFM-Aufnahmen zeigen, dass nur sehr wenige Cluster Defekte erzeugen und dort verbleiben (Aufnahmen nicht gezeigt). Die Mehrzahl der Cluster wurde an den Stufenkanten abgebildet. Die Energie war wahrscheinlich zu gering. Jedoch könnte die Energie theoretisch auch zu hoch gewesen sein, so dass die Cluster, beim Auftreffen auf die Oberfläche, fragmentierten. Die kleineren Bruchstücke wären dann mobil und würden zu den Stufenkanten wandern. Die Experimente bei höheren Depositionsspannungen zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist.

Da die Formel (6.1) experimentell nur für größere Silbercluster ( $n > 50$ ) bestätigt wurde [91], spielen wahrscheinlich bei kleineren Cluster weitere Effekte eine Rolle. Molekulardynamik-Simulationen können diese Beobachtung bestätigen [92].

Bei Depositionen mit einer höheren Spannung (-200 V) wurden die  $\text{Au}_8$ -Cluster zuverlässiger auf der Oberfläche verankert. Daraufhin sollten auch  $\text{Au}_9$ -Cluster mit einer Beschleunigungsspannung von -200 V deponiert werden. Abbildung 6-1 b zeigt eine NC-AFM-Aufnahme, die nach der Deposition gewonnen wurde. Die Beschleunigungsspannung reicht nicht aus, um alle Cluster vollständig zu verankern. Ein Teil der Cluster kann über die Oberfläche wandern. Sie bleiben entweder an Stufenkanten oder verankerten Clustern haften. Ein Profil (Abbildung 6-2 b) über die Cluster zeigt, dass für die Aufnahme zwei Clusterhöhen dominieren ( $2 \text{ \AA}$  und  $1,3 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 6-2  $\text{Au}_9$ -Cluster *pinned***

- (a)  $\text{Au}_9$ -Cluster wurden mit -200 V deponiert. Cluster sind auch an den Stufenkanten zu finden. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ .
- (b) Profil zu (a): Die deponierten  $\text{Au}_9$ -Cluster werden  $2 \text{ \AA}$  und  $1,3 \text{ \AA}$  hoch abgebildet. Mobile Cluster sind mit Verankerten verschmolzen. Die Höhe der Stufenkante entspricht mit  $3,1 \text{ \AA}$  dem Literaturwert des HOPG-Schichtabstandes von  $3,4 \text{ \AA}$  (Kapitel 5.1).

Zur genaueren Analyse wurden die Cluster dieser beiden Präparationen über mehrere Aufnahmen vermessen. Die Werte von ca. 60 Clustern bei  $\text{Au}_8$  bzw. von ca. 45 bei  $\text{Au}_9$  wurden in ein Histogramm eingetragen (Abbildung 6-3). Die Verteilung der  $\text{Au}_8$ -Deposition weist ein deutliches Maximum bei  $1,5 \pm 1 \text{ \AA}$  auf. Für  $\text{Au}_8$ -Cluster im Freistrahlgabergaben DFT-Simulationen eine flache Struktur im Grundzustand. Die gemessene Höhe entspricht der von einem Goldatom. So kann in erster Näherung vermutet werden, dass der Cluster seine flache Form behält [93].

Die Analyse der  $\text{Au}_9$ -Deposition bestätigt hingegen die erste Beobachtung die anhand von Abbildung 6-2 gemacht wurde. Es sind deutlich mehrere Häufungen bei  $2 \text{ \AA}$ ,

4 Å und 9 Å zu erkennen. Dies zeigt, dass die  $\text{Au}_9$ -Cluster bei einer Beschleunigungsspannung von -200 V nicht vollständig verankert werden und agglomerieren.

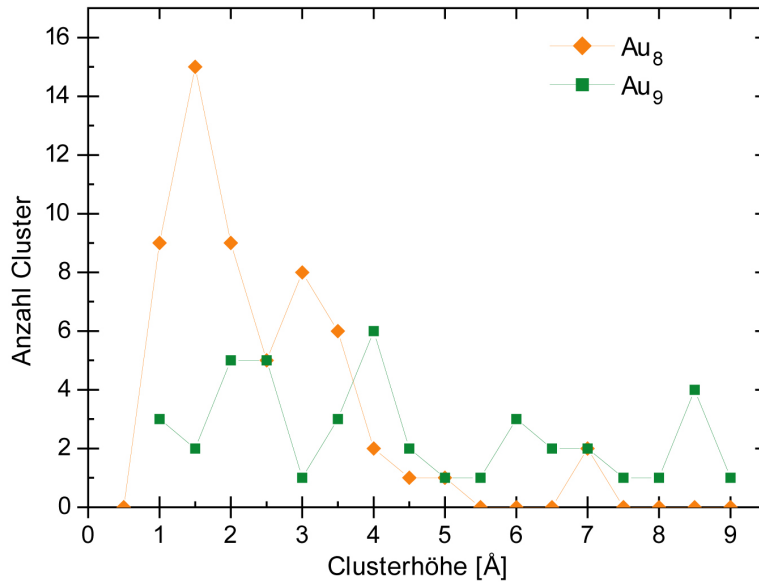


Abbildung 6-3 Histogramm zur  $\text{Au}_8$  und  $\text{Au}_9$  Höhenverteilung nach Deposition bei -200 V

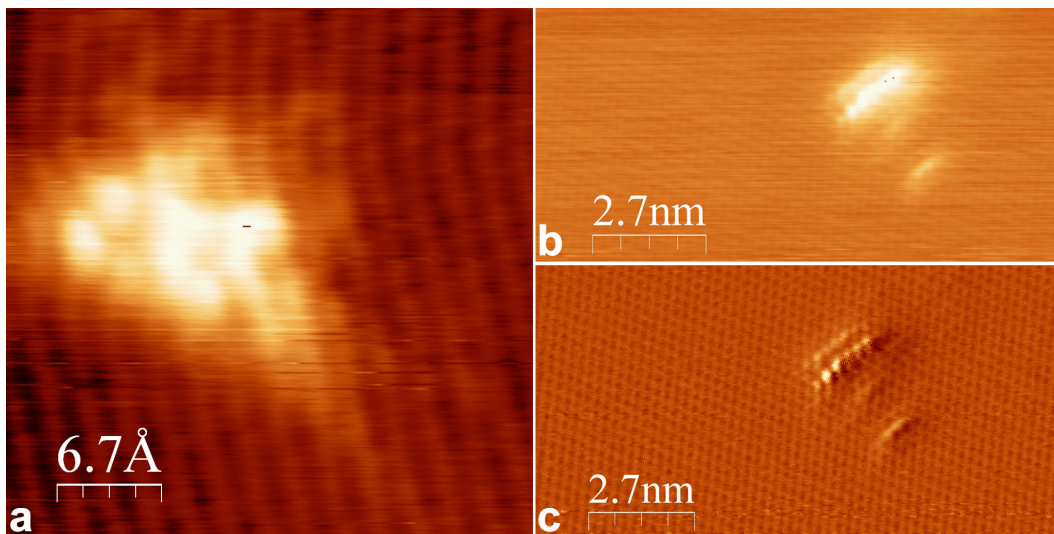


Abbildung 6-4 Atomar aufgelöstes HOPG mit *pinned* Cluster

Die STM-Aufnahmen zeigen einen verankerten  $\text{Au}_8$ -Cluster.

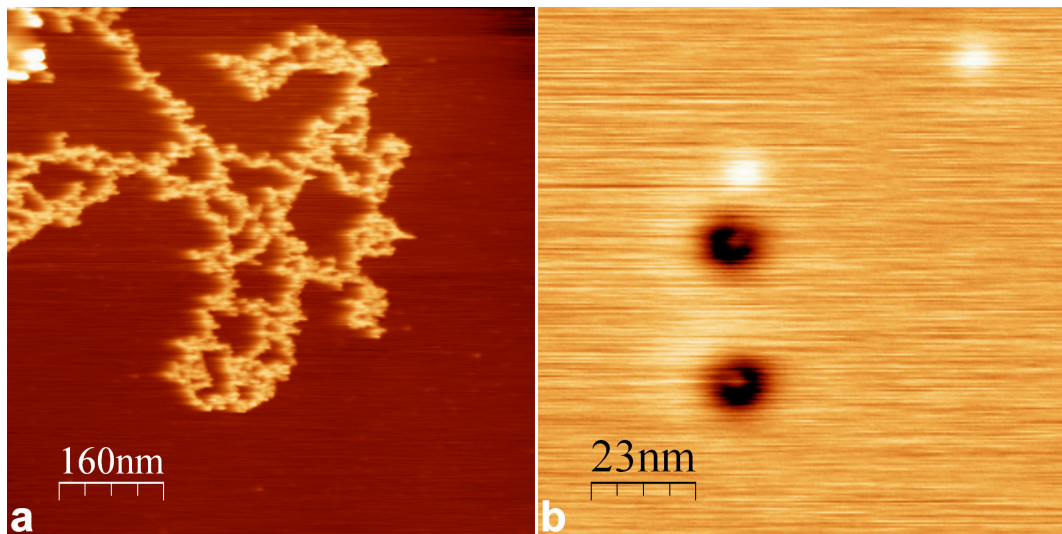
- (a) STM-Parameter:  $U = 0,5 \text{ V}$ ;  $I = 0,2 \text{ nA}$ .
- (b) STM-Parameter:  $U = 0,8 \text{ V}$ ;  $I = 0,3 \text{ nA}$ .
- (c) Das Stromsignal von Aufnahme (b) liefert einen besseren Kontrast.  
STM-Parameter:  $U = 0,8 \text{ V}$ ;  $I = 0,3 \text{ nA}$ ; I-Signal.

Mit dem STM wurden die *pinned* Cluster genauer untersucht. Dazu wurden wiederholt Spitzen hergestellt, bis eine besonders scharfe Auflösung der Oberfläche

erreicht wurde. Abbildung 6-4 a zeigt die Struktur des HOPG als Atomreihen. Diese Art der Abbildung weist auf eine unsymmetrische Spitzenform hin. In Abbildung 6-4 b wurde mit einem geeigneten Spitzenzustand die hexagonale Struktur aufgelöst. In diesen Aufnahmen des Clusters ist zu beachten, dass die Abbildung des STMs die Faltung von Oberfläche und Spitze ist (Kapitel 4.4). So erscheint, durch die Konvolution mit dem fast punktförmigen Cluster, die Form der Spitze auf der Oberfläche.

## 6.2 Geheizte *pinned* Goldcluster

Bei den Untersuchungen der deponierten Cluster kam die Fragestellung auf, ob die Cluster aus der Verankerung an den Defekten entfernt werden können. Durch die Entfernung der Cluster könnten die zurückbleibenden Defekte im HOPG untersucht werden. In ähnlichen Experimenten konnten Silbercluster mit der STM-Spitze verschoben werden [94]. Bei den NC-AFM-Aufnahmen wurde dies nicht beobachtet.



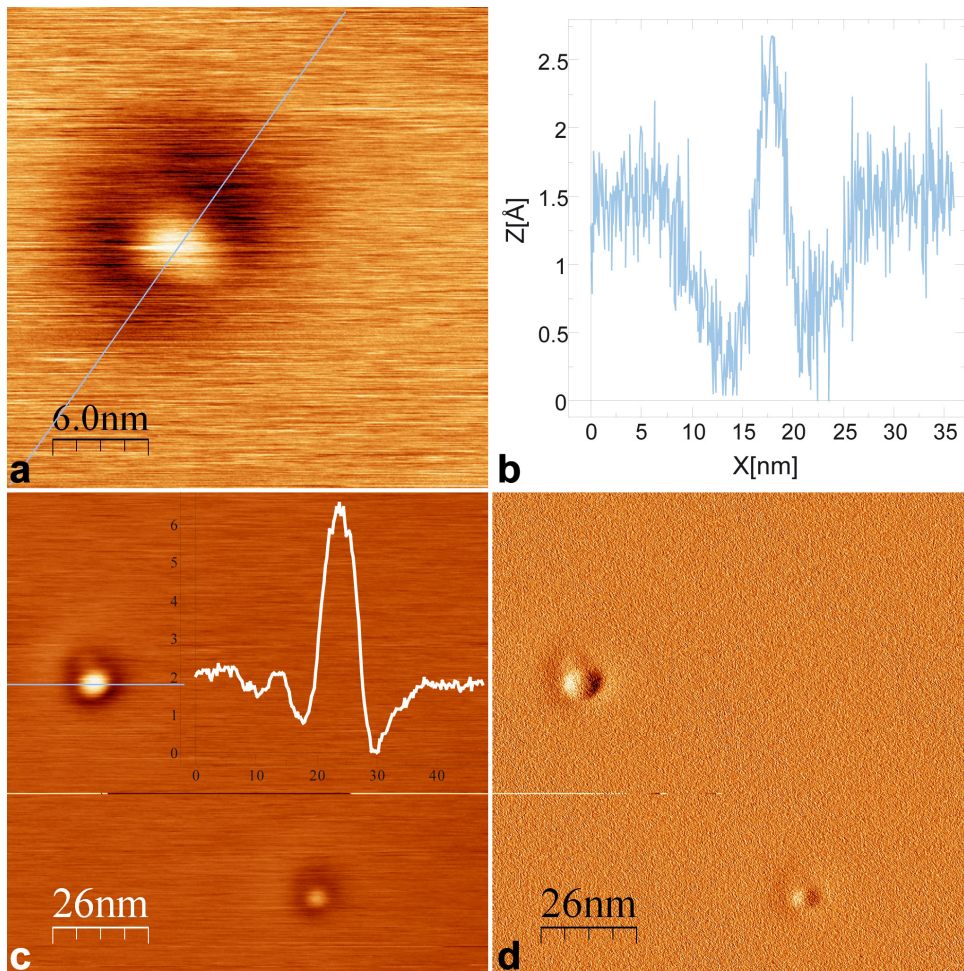
**Abbildung 6-5 Geheizte *pinned* Cluster**

- (a) Die *pinned* Au<sub>9</sub>-Cluster wurden auf 500°C (t = 60 min) geheizt. An den Stufenkanten bilden sich Ketten aus zusammengelaufenen Clustern. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -17$  Hz.
- (b) Dieselbe Probe wie bei (a). Die Cluster verlassen ihre Position und hinterlassen Krater an ihren Einschlagstellen. Innerhalb der Krater kann eine Erhöhung gemessen werden. Bisher ist unbekannt, um was es sich dabei handelt. Es könnte sich um einen Teil des Clusters handeln. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -15$  Hz.

Um die Cluster zu lösen, wurde die Temperatur der Probe auf 200°C erhöht. In den folgenden Aufnahmen wurde beobachtet, dass sich Ketten von agglomerierten Clustern, ausgehend von Stufenkanten, gebildet haben (wie in Abbildung 6-5 a). Auf den Terrassen wurden wenige Cluster abgebildet, jedoch keine Defekte. Wahrscheinlich wurden locker gebundene Cluster gelöst und kleinere Defekte

konnten sich bei der Temperatur ausheilen. Die beobachteten Strukturen an den Stufenkanten bilden sich unter bestimmten Bedingungen auf HOPG und wurden auch schon von anderen Gruppen untersucht [95].

Erst durch die Erhöhung der Temperatur auf 500°C für 60 min lösten sich die restlichen Cluster. Danach konnten Defekte gefunden und abgebildet werden (Abbildung 6-6). Die NC-AFM-Aufnahmen zeigen eine deutliche Erhöhung (ca. 2 Å) innerhalb der Defekte (Abbildung 6-6 b). Vielleicht verbleibt ein Teil des Clusters im Defekt. Auch bei höheren Temperaturen blieben die Strukturen an den Stufen erhalten (Abbildung 6-5a).



**Abbildung 6-6 Clustererzeugte Defekte**

Obwohl die Cluster massenselektiert waren und die gleiche Depositionsenergie besaßen, kreierte sie unterschiedlich große Defekte. Auch die Größe des zurückbleibenden Clusterrests im Defekt variiert. Siehe auch Abbildung 6-5. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -15$  Hz; (d) ist der  $\Delta f$  Kanal von (c).

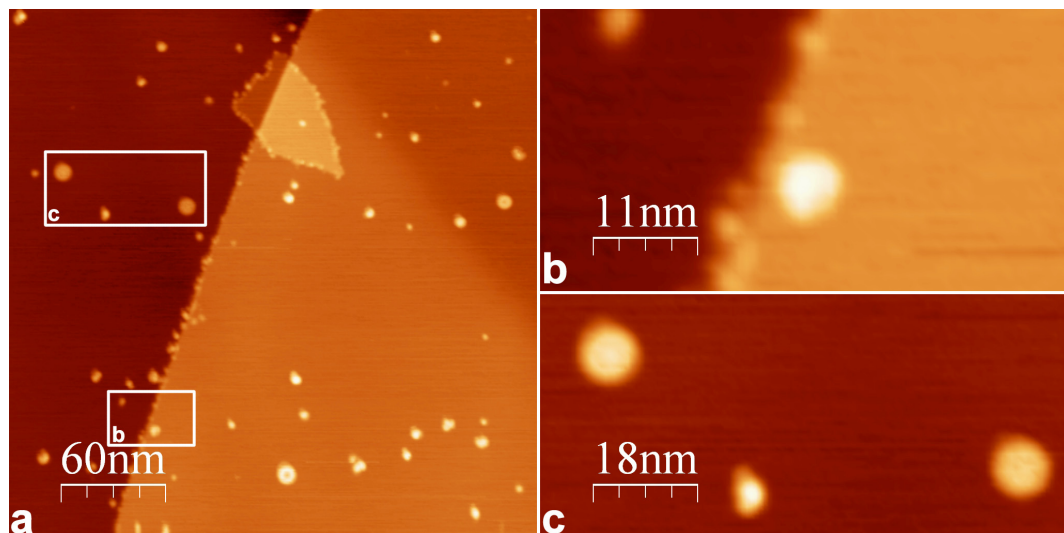
## 6.3 Mehrfachdeposition

Zusätzlich zu der einmaligen Deposition von nur einer Clustersorte (zum Beispiel  $\text{Au}_8$  oder  $\text{Au}_9$ ) wurden auf einigen Proben weitere Cluster mit unterschiedlichen Massen platziert.

Von der Probe mit *pinned*  $\text{Au}_8$ - und den später *softlanded*  $\text{Au}_9$ -Clustern auf der Oberfläche konnten interessante Aufnahmen gewonnen werden, die vielleicht helfen, die Bindung der Cluster auf der Oberfläche besser zu verstehen.

Zumal es sich um allerneueste Resultate handelt und es noch keine einheitliche Erklärung für die folgenden Phänomene gibt, werden die Eigenschaften solcher Cluster-Oberfläche-Systeme nur phänomenologisch beschrieben.

Die Topographiaufnahme zeigt Cluster verschiedener Größe auf der Oberfläche (Abbildung 6-7). Ein Teil der Cluster befand sich an den Stufenkanten, wobei davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei um die *softlanded*  $\text{Au}_9$ -Cluster handelt. Das Topographiesignal ermöglicht jedoch keine direkte Unterscheidung der beiden Clustersorten. Im *damping*-Signal weisen alle Cluster einen starken Kontrast auf. Die fest verankerten Cluster können von den Losen wie folgt unterschieden werden: *pinned* Cluster werden in der *damping*-Aufnahme immer dunkel dargestellt, wohingegen die im *softlanding*-Verfahren deponierten Cluster immer hell abgebildet werden. Die Aufnahme in Abbildung 6-8 zeigt, dass die losen Cluster die *pinned* Cluster erwartungsgemäß dekorieren.

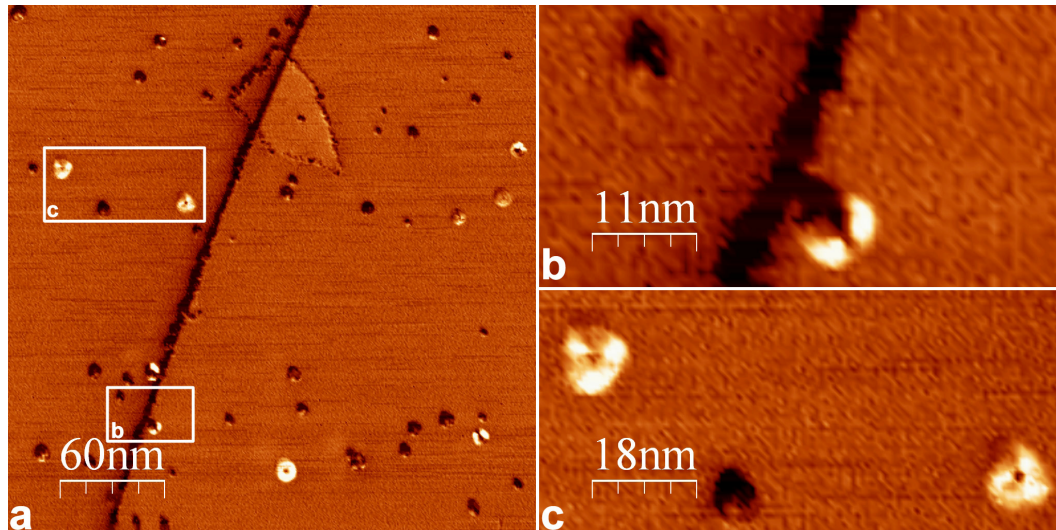


**Abbildung 6-7 Mehrfachdeposition von  $\text{Au}_8$  und  $\text{Au}_9$  - Topographiesignal**

Die *pinned*  $\text{Au}_8$ -Cluster und *softlanded*  $\text{Au}_9$ -Cluster wurden in zwei Schritten aufgebracht. Die Abbildungen (b) und (c) sind Vergrößerungen der in (a) eingezeichneten Regionen. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -35$  Hz.

Ein hellerer *damping*-Kontrast entspricht einem höheren Energieverlust der *cantilever*-Schwingung. Dies könnte in Einklang mit der lockeren Bindung von *softlanded* Clustern gebracht werden. Es wird Energie von der Spitzenschwingung auf den

Cluster übertragen, die dann den Cluster zu Schwingungen anregt. Die so transferierte Energie dissipiert dann wahrscheinlich in die Oberfläche. Bei fest verankerten Clustern hingegen kann wegen ihrer „Unbeweglichkeit“ kein oder nur ein geringer Energietransfer stattfinden.



**Abbildung 6-8 Mehrfachdeposition von  $\text{Au}_8$  und  $\text{Au}_9$  – *damping*-Signal**

Die *pinned*  $\text{Au}_8$ -Cluster und *softlanded*  $\text{Au}_9$ -Cluster wurden in zwei Schritten aufgebracht. Im *damping* Signal können die verschiedenen Interaktionen mit der Oberfläche beobachtet werden: der festgebundene Cluster in der Mitte, die Lockergebundenen außen. Die Abbildungen (b) und (c) sind Vergrößerungen der in (a) eingezeichneten Regionen. NC-AFM-Parameter:  $\Delta f = -35$  Hz; *damping*-Signal.

Diese ersten Untersuchungen zeigen, dass das *damping*-Signal offensichtlich unterschiedliche Bindungen der Cluster mit der Oberfläche sensitiv abbilden kann. Dies beinhaltet die wesentliche Motivation, anhand des *damping*-Signals Bindungen von Clustern genauestens zu untersuchen oder gar quantitativ zu bestimmen. Weitere Untersuchungen, in die auch Modellrechnungen einschließen müssen, sind in Zukunft notwendig Letzteres zu verifizieren.



# 7 ERGEBNISSE: MAGNESIUMOXIDFILME AUF SILBER

Das Verständnis von dünnen MgO-Filmen auf Silber ist essentielle Grundlage für alle weiteren Experimente, um katalytische Eigenschaften von deponierten Goldclustern zu erforschen.

In der Literatur wurde schon mehrfach über MgO auf Silber berichtet [72-86]. Kapitel 5.3 gibt einen Überblick über die Literatur und die bereits bekannten Eigenschaften des Systems. Doch die reproduzierbare Erstellung von wohldefinierten und defektarmen MgO-Filmen mit den Parametern aus der Literatur erwies sich als schwer durchführbar. Daher wurden die Wachstumsmechanismen, die über ein epitaktisches Wachstum entscheiden, genau analysiert (Abschnitt 7.4).

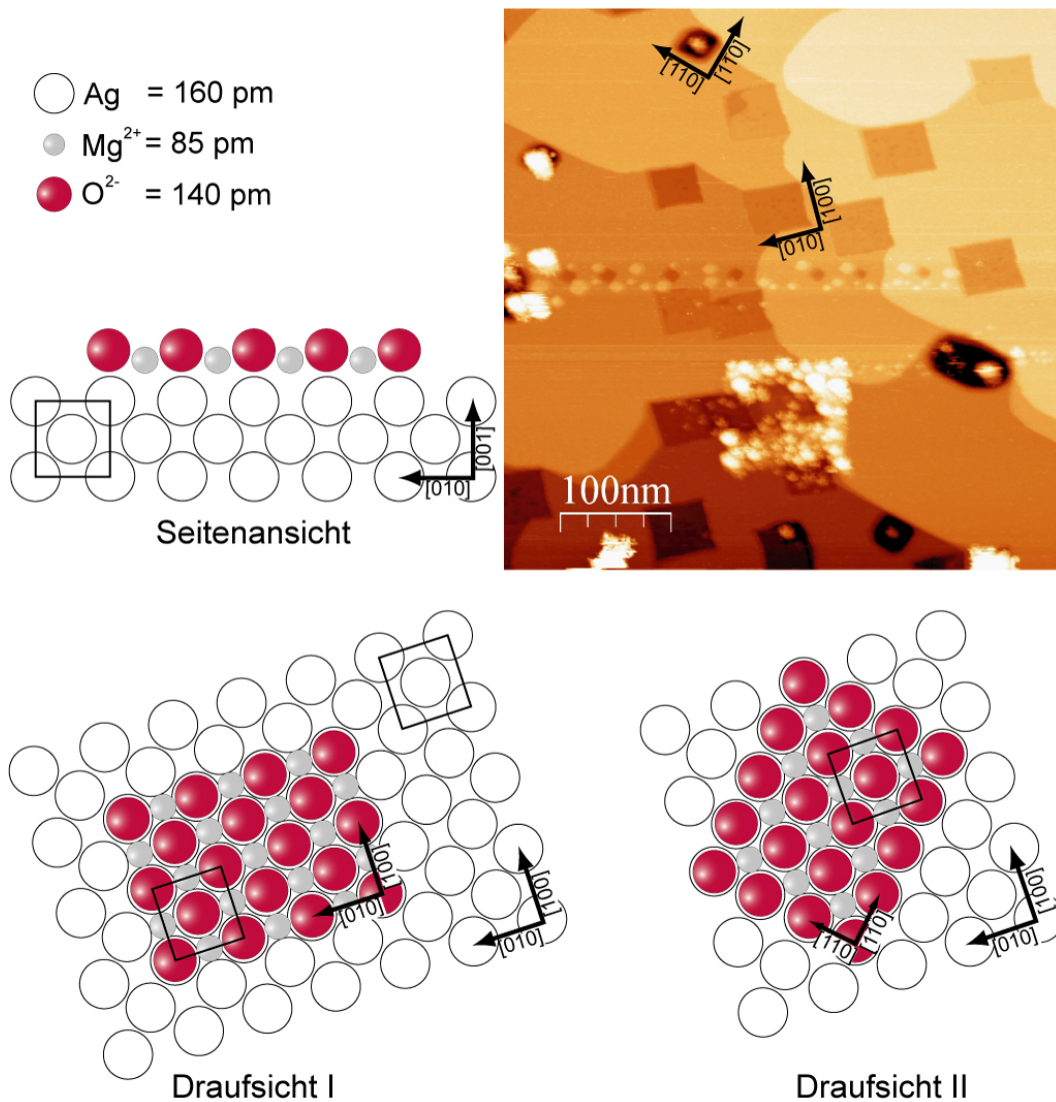
In diesem Kapitel wird zunächst die Morphologie der Inseln besprochen und es werden hoch aufgelöste STM-Aufnahmen präsentiert (Abschnitt 7.1). Im Anschluss wird die Abbildung der Inseln bei verschiedenen Tunnelparametern genauer analysiert. Des Weiteren wird ein Modell für den Aufbau der Inseln bei niedrigen Bedeckungen vorgestellt, in dem neue Eigenschaften der Inseln beschrieben werden, die in der Literatur bislang nicht diskutiert wurden. Aufnahmen von Defekten werden vorgestellt und interpretiert (Abschnitt 7.3).

Die Charakterisierung der Filme mit dem STM wird durch Studien mit dem frequenzmoduliertem NC-AFM vervollständigt. Erstmals können sehr detaillierte NC-AFM-Übersichtsaufnahmen des Systems präsentiert werden. Des Weiteren wird im Abschnitt 7.5 ein Modell über die Kontrastinversion der abgebildeten Inseln nach Spitzenwechseln während NC-AFM-Messungen vorgestellt. Parallel zu den NC-AFM-Messungen wurde das System mit dem Kelvinmikroskop untersucht, dass die Austrittsarbeit der Probe lokal auflöst. In der Literatur sind noch keine *Kelvin Probe*-Messungen von MgO-Inseln auf Silber zu finden. Das 7. Kapitel schließt mit dem Vergleich der KPFM-Messungen mit theoretischen Berechnungen der Kontaktpotenzialänderung ab (Abschnitt 7.5.3.).

Wie im Theorieteil über die MgO-Filme dargelegt (Kapitel 5.3), werden die Filme durch direkte Oxidation – Verdampfung von Magnesium in einer Sauerstoffatmosphäre – hergestellt. Der Hintergrunddruck des Sauerstoffs lag beim Präparieren der Filme bei  $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$  mbar. In den Bildunterschriften sind die Parameter der Filmpräparation in der Form [Deposition: Depositionszeit; Strom und Spannung des Filaments; Substrattemperatur; Mg-Fluss]<sup>a</sup> angegeben.

---

<sup>a</sup> Der Mg-Fluss konnte nur anhand der Oberflächenbedeckung ermittelt werden. So kann auch nicht eine mögliche gewachsene 2. Lage in die Berechnung mit einfließen. Bei Kelvinaufnahmen wurden zusätzlich die Parameter des Lock-Ins angegeben.



**Abbildung 7-1 Ausrichtung der MgO-Inseln am Substrat**

Illustrationen des Wachstumsmodells nach [72], sowie die Atomradien im Einkristall [106]

Die Mg-Atome sitzen in den Mulden (*hollow sites*) des Substrats, die O-Atome auf Silberatomen (*top sites*). Der MgO-Film setzt die fcc-Struktur des Silbers fort. Daher besitzen beide die gleiche Kristallrichtung. Es gibt zwei Ausrichtungen der MgO-Kanten, die sich zum Silber hin bilden. Am häufigsten bildet sich die Kante entlang der [100] und [010]-Richtung (Draufsicht I). Die zweite Orientierung ist entlang [110] und  $[1\bar{1}0]$  um 45° gedreht (Draufsicht II).

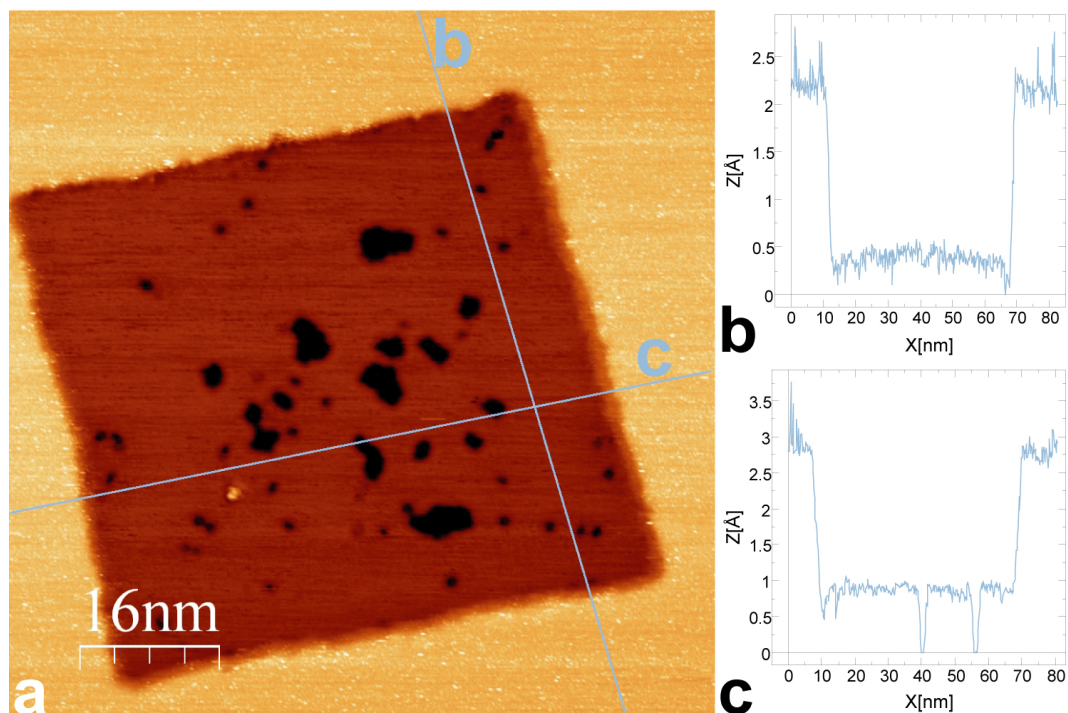
Die STM-Aufnahme von großen MgO-Inseln zeigt sehr deutlich die (fast) immer gleiche Ausrichtung der Inseln zum Substrat. In die Abbildung wurden die Kristallorientierungen eingezeichnet. Auch die seltenere Kantenorientierung (Draufsicht II) konnte beobachtet werden. STM-Parameter: U = 1 V; I = 0,1 nA. [Deposition: t = 3 min; I = 2,9 A; U = 2,4 V; T = 250°C; Fluss = 0,09 ML/min]

## 7.1 Laterale Größe und Form der Magnesiumoxidinseln

Nach der Standardpräparation (Kapitel 5.3.1) können quadratische MgO-Strukturen auf der Substratoberfläche abgebildet werden. Sie haben gewöhnlich, wie in [72,76] beschreiben, eine Kantenlänge zwischen 10 nm und 20 nm.

In Übersichtsaufnahmen ist die in [72,96] beschriebene Ausrichtung der Insel zum Substrat sofort zu erkennen. Die Kanten der Inseln sind entlang der [100] und [010]-Richtungen orientiert, wie es in Abbildung 7-1 illustriert wird.

In der favorisierten Konfiguration besetzen die Mg-Atome die Mulden (*hollow sites*) und die Sauerstoffatome die erhöhten Positionen auf den Silberatomen (*top sites*). Das Silber fcc-Gitter (4,09 Å) wird vom Film fortgeführt [72]. Eine weitere Orientierung der Ag-Mg-Grenzfläche entsteht weitaus seltener entlang der [110] und  $[1\bar{1}0]$ -Richtungen, also um 45° verdreht. Sie ist leicht in Abbildung 7-1 durch die eingezeichnete Kristallrichtung zu identifizieren.

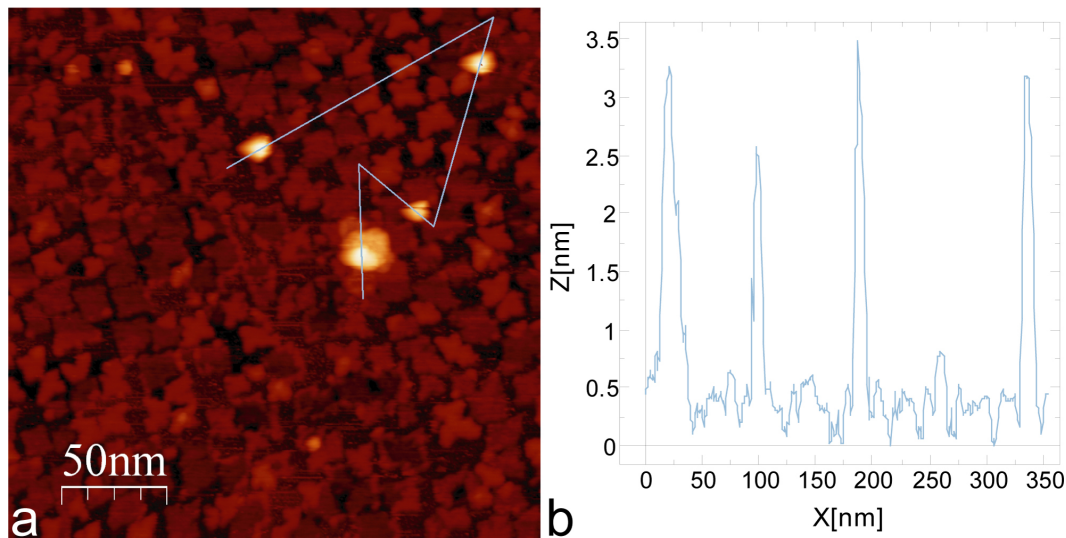


**Abbildung 7-2 MgO-Insel auf Ag**

Eine einzelne MgO-Insel. Sie entstand bei einer Evaporation mit niedrigem Mg-Fluss. Die deutlich sichtbaren, dunkel abgebildeten, inneren Strukturen werden in Abschnitt 7.2 besprochen. STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,075 \text{ nA}$ .

[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,4 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss = 0,09 ML/min]

Durch die Optimierung der Evaporationsbedingungen (Abschnitt 7.4.3) konnten jedoch auch quadratische Inseln mit einer Kantenlänge von über 60 nm erzeugt werden (Abbildung 7-2).



**Abbildung 7-3 Übersichtsaufnahme von MgO-Inseln mit hohen Objekten**

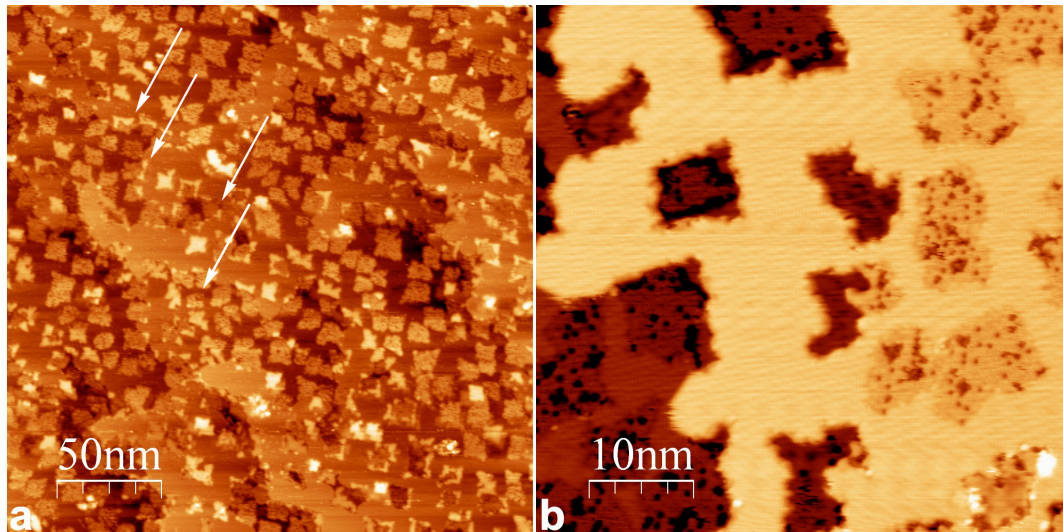
Die Abbildung (a) zeigt das mit MgO-Inseln bedeckte Ag-Substrat. Zusätzlich sind bis zu 3 nm (b) große Objekte auf der Oberfläche gemessen worden. Sie wurden bei praktisch allen Präparationen beobachtet. Ihre Zusammensetzung und Anordnung sind noch nicht vollständig verstanden [72]. STM-Parameter:  $U = 4 \text{ V}$ ;  $I = 0,2 \text{ nA}$ .

[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,32 \text{ ML/min}$ ]

Bei fast allen Präparationen wurden Aufnahmen mit großen, runden Objekten auf der Oberfläche gewonnen. Sie wurden auch in [76] beschrieben und sind mehrere Nanometer hoch. In Abbildung 7-3 erscheinen sie bis zu 3 nm hoch. Teilweise wurden auch höhere Objekte abgebildet. Oft sind diese Objekte Ausgangspunkt von Spitzenänderungen. Ihre Zusammensetzung und Anordnung ist noch nicht vollständig verstanden [72]. Es steht fest, dass Silber auf dem sauberen Substrat keine runden Erhöhungen bildet (Kapitel 5.2). Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um Silber handelt.

In der Literatur [97] wurde berichtet, dass ein stabiler Tunnelstrom durch MgO-Filme (auf Mo) bis zu einer Schichtdicke von 2,5 nm ( $\sim 12 \text{ ML}$ ) erreicht werden kann. Die größeren Objekte konnten dennoch mit dem STM abgebildet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass es sich um unvollständig oxidierte Mg-Nanopartikel handelt.

Abbildung 7-4 zeigt die typische Oberfläche nach der Präparation in Übersichtsaufnahmen. Wie man den Aufnahmen direkt entnehmen kann, bilden sich zwei Arten von Inseln; in der Silberoberfläche eingebettet (*embedded*) und auf der Oberfläche aufliegend (*supported*). Beide Arten zeigen ähnliche dunkle Innenstrukturen (Abbildung 7-4 b). An Stufenkanten können MgO-Inseln identifiziert werden, die beide Merkmale aufweisen (siehe Pfeile in Abbildung 7-4 a). Diese Inseln überragen die Stufenkanten. Bei der höheren Terrasse liegen sie auf dem Substrat auf, bei der Tieferen sind sie ins Material eingebettet.



**Abbildung 7-4 Übersichtsaufnahmen MgO-Inseln auf Silber**

- (a) Die typische, quadratische Form der MgO-Inseln ist deutlich zu erkennen. Die Pfeile markieren Inseln die sowohl eingebettet sind als auch auf dem Substrat aufliegen. STM-Parameter:  $U = 4 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .  
 [Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,25 \text{ ML/min}$ ]
- (b) MgO-Inseln an einer Stufenkante. STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,03 \text{ nA}$ .  
 [Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,19 \text{ ML/min}$ ]

## 7.2 Inselhöhe in Abhängigkeit der Rasterparameter

In der Theorie des STM (Kapitel 4.1) wurde dargelegt, dass die Aufnahmen die lokale Zustandsdichte der Oberfläche abbilden und dass die angelegte Spannung die Abbildung stark beeinflussen kann. Besonders bei Isolatorfilmen auf Metalloberflächen verändert sich die Abbildung, wenn die angelegte Spannung höher als die Bandlücke ist. Für die ultradünnen MgO-Inseln kann angenommen werden, dass die Bandlücke geringer als beim Einkristall ist. Es wurde in [98] berichtet, dass sich die Bandlücke von 5 zu 7,6 eV erhöht, wenn die Dicke des MgO-Films (auf Fe) von 2 auf 6 ML vergrößert wird. Die STS-Spektren aus [76] zeigen deutlich die Bandlücke eines 1 ML MgO-Films (Abbildung 7-5). Sie beginnt bei  $-4 \text{ V}$  und endet bei ca.  $+2,8 \text{ V}$ .

Erstmalig gelang es, eine Spannungsreihe von ein und derselben Stelle des bedampften Substrats mit dem STM aufzunehmen. So kann besser verstanden werden, wie die Abbildung des isolierenden Films von der angelegten Spannung beeinflusst wird. Auch wurde der Film bei diesen Aufnahmen nicht bei Tunnelspannungen von  $|U| \geq 3 \text{ V}$  modifiziert. Zuerst wurden sehr detaillierte STM-Aufnahmen der Inseln bei Spannungen innerhalb der Bandlücke erstellt (Abbildung 7-6 bis Abbildung 7-9).

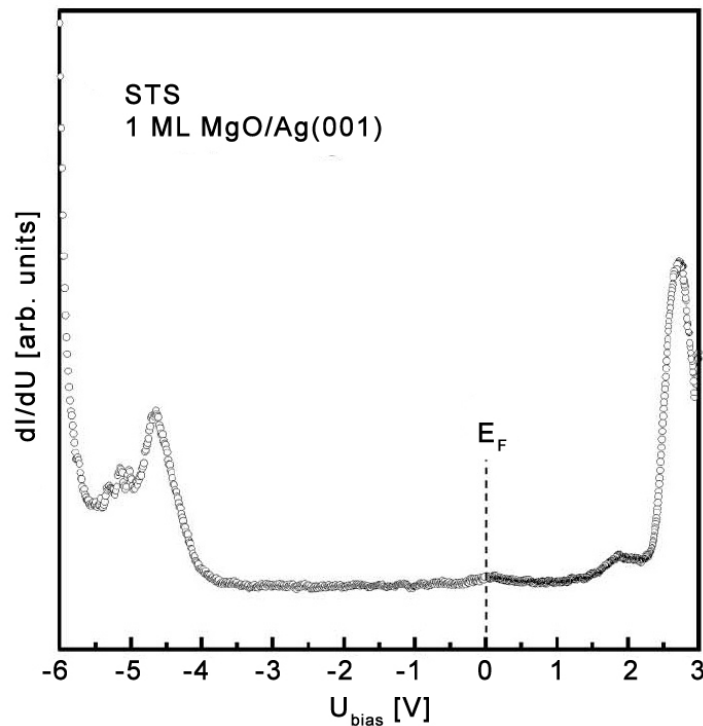


Abbildung 7-5 STS-Spektrum von MgO auf Ag aus [76]

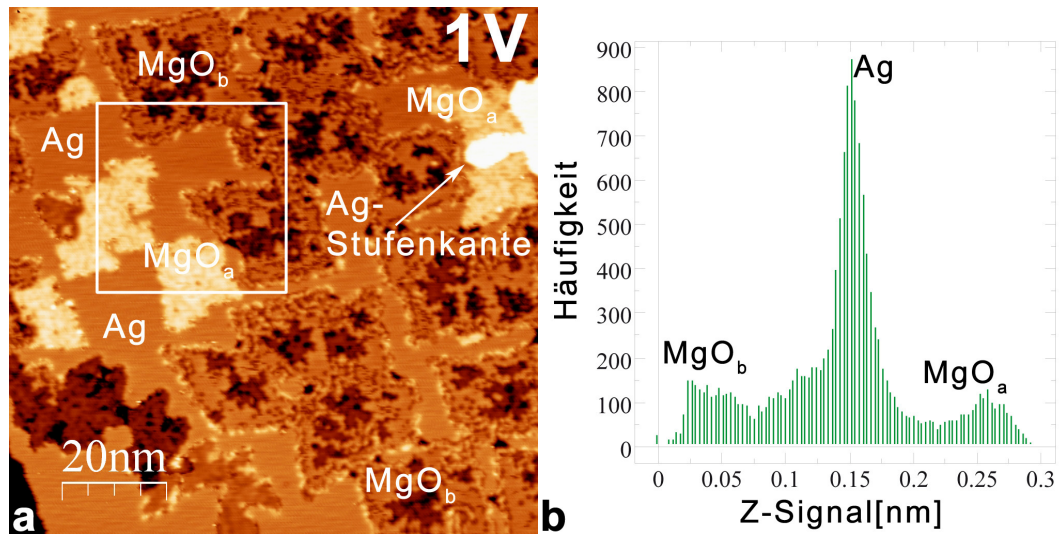
Die Bandlücke des MgO ist deutlich zwischen -4 V und ca. +2,8 V zu erkennen.

Zur Analyse wurden zu den einzelnen Aufnahmen Histogramme erstellt um das Z-Signal<sup>a</sup> der abgebildeten Objekte zu erhalten. Beim Vergleich der Bildausschnitte miteinander fällt eine leichte Temperaturdrift auf. Für die Analyse wurde deshalb immer die gleiche Region in der Mitte der Aufnahmen gewählt, die nicht durch Spitzeänderungen (zum Beispiel in Abbildung 7-9) gestört wird (Abbildung 7-6).

Das STM bildet auf der Oberfläche zwei unterschiedliche Arten von MgO-Inseln ab. Die erste Art erscheint auf dem Silber aufliegend ( $\text{MgO}_a$ ). Die andere Art, im folgenden  $\text{MgO}_b$  genannt, erscheint in das Silber eingebettet, mit tiefschwarzen, inneren Strukturen. Die Aufnahmen zwischen +1 V und -3 V zeigen für die jeweiligen Strukturen ein konstantes Z-Signal.

Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Aufnahmen untereinander werden die Werte aus den Histogrammen bei der Analyse bzgl. der Silberoberfläche referenziert.  $\text{MgO}_a$  wird mit  $0,1 \pm 0,02$  nm abgebildet. Für  $\text{MgO}_b$  sind in den Histogrammen zwei Positionen zu erkennen (besonders deutlich bei der zweiten 1-Volt-Aufnahme). So ergibt sich für die dunklen Innenstrukturen ein Wert von  $-0,12 \pm 0,03$  nm. Die restliche eingebettete Insel wird mit einem Z-Signal von  $-0,02 \pm 0,03$  nm nahe dem Silberwert abgebildet.

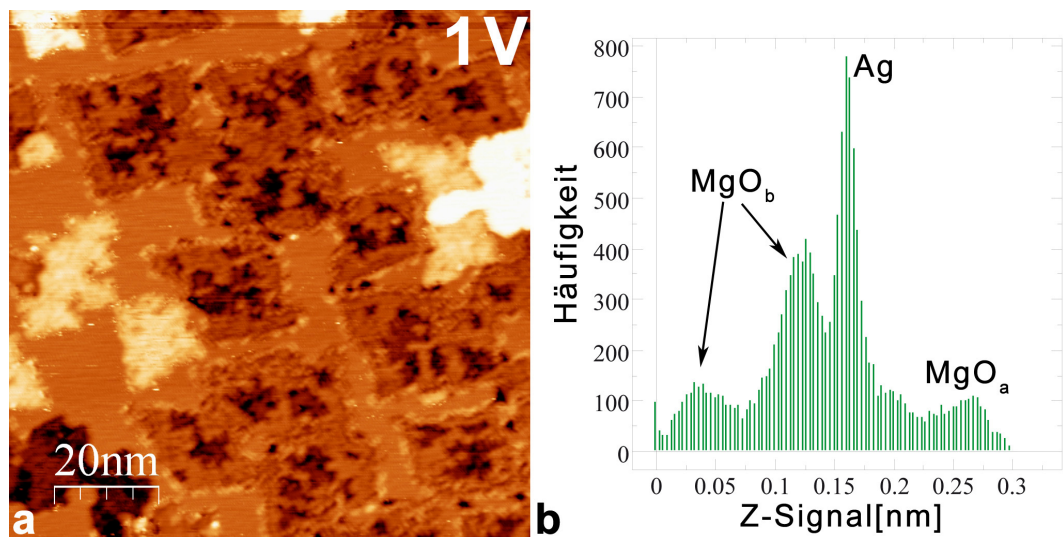
<sup>a</sup> Es wird bewusst nicht von dem Topographie-Signal gesprochen, da sich zeigen wird, dass das Z-Signal stark von der Tunnelspannung beeinflusst wird.



**Abbildung 7-6** STM-Aufnahme der MgO-Inseln bei +1 V

In der Aufnahme wurden die Bezeichnungen der Objekte auf der Oberfläche eingetragen. Auf dem Silbersubstrat werden aufliegende ( $MgO_a$ ) und eingebetete Inseln ( $MgO_b$ ) abgebildet. Auch ist der Bereich eingezeichnet in dem die Histogramme der Reihe gewonnen wurden. STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .

[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U \approx 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,28 \text{ ML/min}$ ]

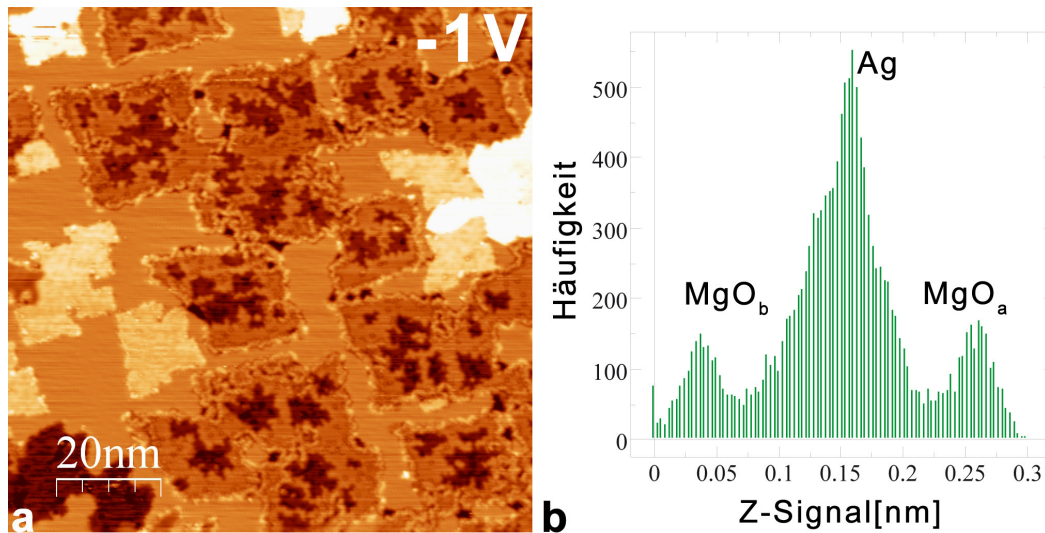


**Abbildung 7-7** STM-Aufnahme der MgO-Inseln bei +1 V

In diesem Histogramm lassen sich besonders deutlich die beiden Höhen von  $MgO_b$  unterscheiden.

STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .

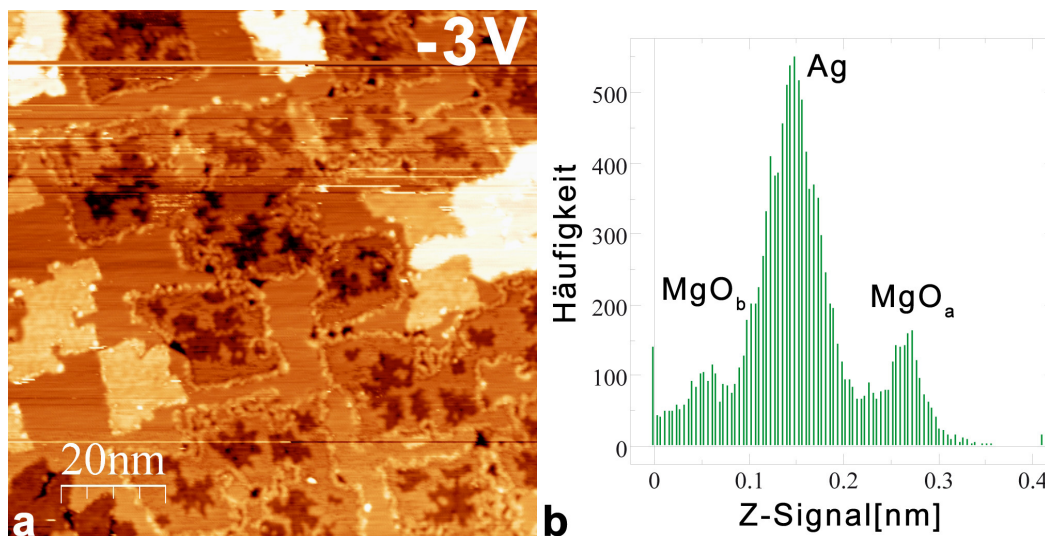
[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U \approx 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,28 \text{ ML/min}$ ]



**Abbildung 7-8 STM-Aufnahme der MgO-Inseln bei -1 V**

STM-Parameter:  $U = -1$  V;  $I = 0,05$  nA.

[Deposition:  $t = 3$  min;  $I = 2,9$  A;  $U \approx 2,5$  V;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss = 0,28 ML/min]



**Abbildung 7-9 STM-Aufnahme der MgO-Inseln bei -3 V**

Bei einer Tunnelspannung von -3 V werden Defekte an den Kanten der aufliegenden Inseln sichtbar. Kapitel 7.3 beschäftigt sich detailliert mit ihnen.

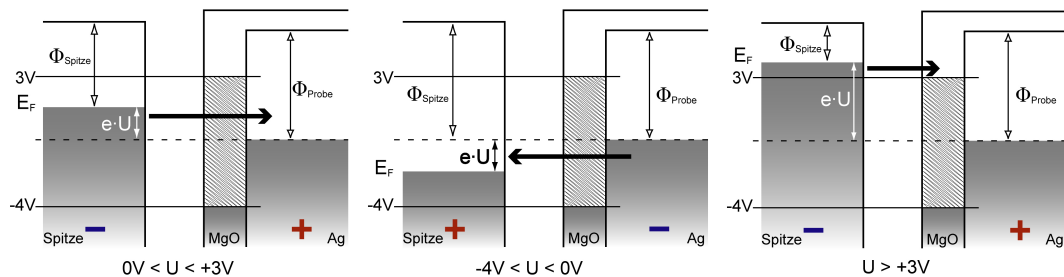
STM-Parameter:  $U = -3$  V;  $I = 0,05$  nA.

[Deposition:  $t = 3$  min;  $I = 2,9$  A;  $U \approx 2,5$  V;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss = 0,28 ML/min]

Eine genauere Darstellung des Tunnelprozess zwischen Spitze, Film und Substrat soll die Abbildung des Isolators MgO erklären. Wie in Kapitel 4.1 dargelegt tunneln die Elektronen, je nach Vorzeichen der angelegter Spannung, von der Spitze zum Substrat oder umgekehrt: Bei negativen Spannungen tunneln die Elektronen aus



besetzten Zuständen des Substrats in die Spitze, bei positiven Spannungen tunneln Elektronen aus der Spitze in unbesetzte Zustände des Substrats<sup>a</sup> (Abbildung 7-10). Welchen Einfluss hat der MgO-Film zwischen Spitze und Oberfläche?



**Abbildung 7-10 Darstellung des Tunnelprozesses mit einem MgO-Film zwischen Spitze und Substrat**

Die Oxidschicht zwischen den Spitze und Oberfläche moduliert die Potentialbarriere als Funktion der Spitzenposition. Ein Kontrast, durch das Oxid verursacht, wird dennoch beobachtet, weil das Oxid die Barrierenhöhe erhöht und damit die Wahrscheinlichkeit, ins Substrat zu tunneln, reduziert [76]. Zu beachten ist, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit viel stärker von der Barrierenbreite als von der Barrierenhöhe abhängt [78].

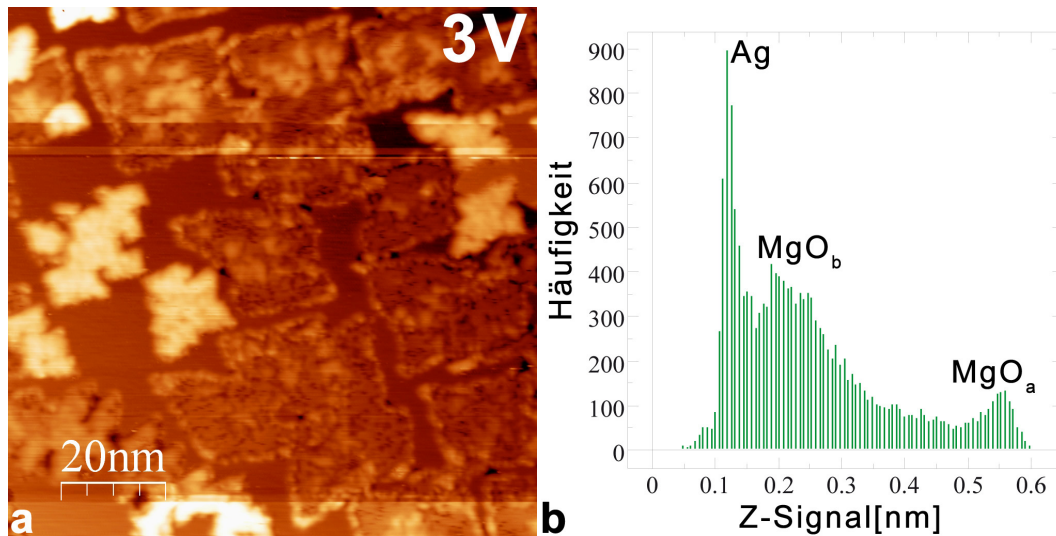
Um die Topographie der Oberfläche abzubilden, muss von den besetzten Zuständen der Spitze in das Leitungsband des MgO getunnelt werden. Das STS-Spektrum in Abbildung 7-5 zeigt, dass dies bei einer Tunnelspannung von ca. +2,8 V und höher gegeben ist.

Auch genügt ein Wert von +3 V bei der Untersuchung von MgO auf Mo [97]. Die Abbildung 7-11 und Abbildung 7-12 zeigen Aufnahmen der gleichen Stelle bei +3 V.

Die Abbildung der Oberfläche unterscheidet sich bei +3 V stark von den Aufnahmen mit einer Tunnelspannung innerhalb der Bandlücke. Die eingebetteten Inseln ( $\text{MgO}_b$ ) erscheinen  $0,12 \pm 0,05$  nm höher als das Silbersubstrat.

Besonders die vorher schwarz abgebildeten, inneren Strukturen werden mit  $0,15 \pm 0,05$  nm sogar mit einem größeren Z-Signal als die eingebetteten Inseln abgebildet. Auch die aufliegenden Inseln werden höher abgebildet ( $0,51 \pm 0,06$  nm). Abbildung 7-13 zeigt die ermittelten Z-Signale in Abhängigkeit zur Spannung. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Werte innerhalb der Bandlücke konstant bleiben und bei +3 V ansteigen.

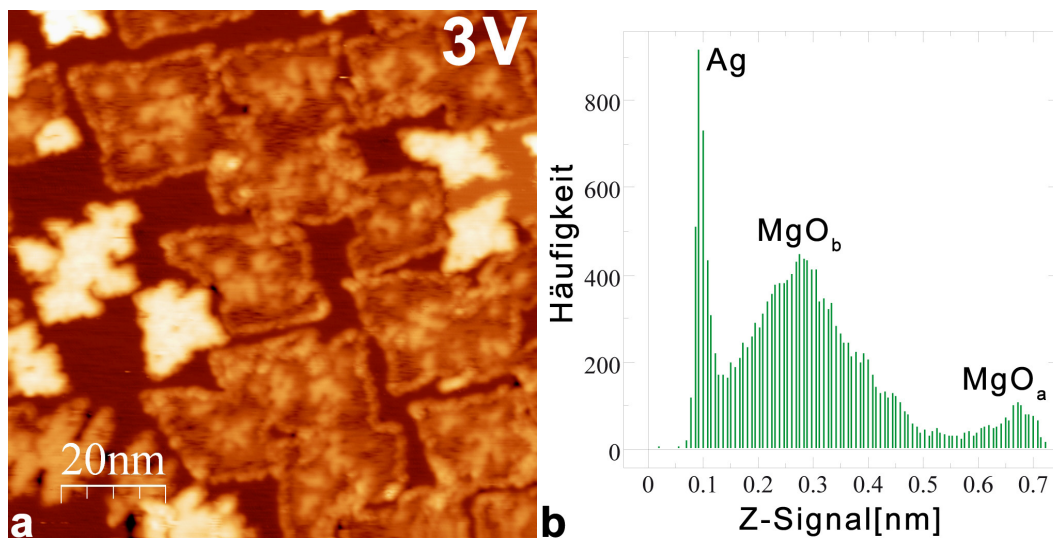
<sup>a</sup> Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass bei dem verwendeten Gerät die Spannung an die Spitze angelegt wird und die Probe geerdet ist. Innerhalb der Elektronik wird das Vorzeichen der eingestellten (und auch der von außen angelegten) Spannung gewechselt. So verhält sich das System, als würde die Spannung an der Probe anliegen!



**Abbildung 7-11** STM-Aufnahme der MgO-Inseln bei +3 V

STM-Parameter:  $U = 3 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .

[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U \approx 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,28 \text{ ML/min}$ ]



**Abbildung 7-12** STM-Aufnahme der MgO-Inseln bei +3 V

STM-Parameter:  $U = 3 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .

[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U \approx 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,28 \text{ ML/min}$ ]

Durch die Spannungsreihe konnte eine Ag-Stufenkante identifiziert werden (in Abbildung 7-6 eingezeichnet). In allen Aufnahmen wurde die Differenz zwischen der Erhöhung am rechten Rand der Aufnahme und des Substrat gebildet. Der Wert lag, unabhängig von der Spannung, bei  $0,22 \pm 0,01 \text{ nm}$ . Für das fcc-Gitter ist die Höhe einer einatomigen Stufe die halbe Gitterkonstante. Somit liegt die gemessene Höhe nahe dem Literaturwert von  $0,204 \text{ nm}$  [69].

Nur bei der ersten +3 V Messung war der Wert auf 0,29 nm erhöht. In Abbildung 7-11 ist zu erkennen, dass sich in der Nähe der Messung die Spitze geändert hat. Dies hat den Wert wahrscheinlich verfälscht und wurde deshalb nicht mit betrachtet. Ein weiteres Indiz für die Verfälschung der ersten +3 V Messung ist das Ergebnis der zweiten Messung (0,23 nm). Es liegt wieder auf dem Niveau der übrigen Messungen. Die ermittelten Werte wurden in das Diagramm der Inselhöhen eingetragen (Abbildung 7-13). Die Identifizierung von Silber mit dieser Methode kann auch in der Literatur gefunden werden [75].

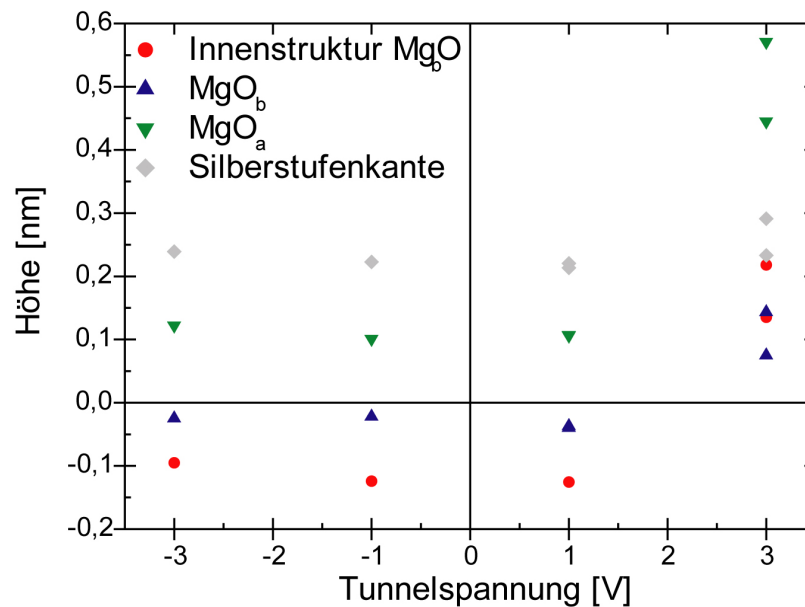


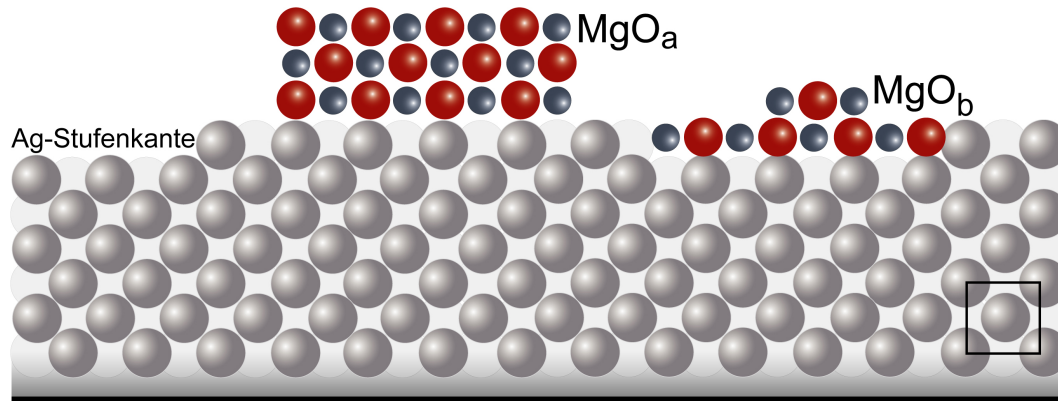
Abbildung 7-13 Z-Signal der MgO-Inseln in Abhängigkeit der Spannung

Mit der Annahme, dass die gesammelten Werte bei +3 V die Topographie der Oberfläche abbilden, lässt sich ein Modell der Oberfläche skizzieren (Abbildung 7-14).

Die eingebetteten MgO<sub>b</sub>-Inseln überragen das Ag-Substrat leicht, wie es auch schon DFT-Simulationen gezeigt haben [99]. Die bei kleinen Spannungen auf dem MgO<sub>b</sub> dunkel abgebildeten Gebiete können als eine zusätzliche Materialschicht identifiziert werden. Für das Material kommt entweder eine zweite MgO-Schicht, die sich beginnt auszubilden, oder Silber, das auf die Inseln diffundierte, in Frage.

Das Modell stimmt abgesehen von den Innenstrukturen, mit denen in der Literatur gefundenen überein [76,75]. Zu den dunklen Strukturen konnten jedoch keine Beschreibungen in der Literatur gefunden werden. Zurzeit ist bekannt, dass sich die zweite ML zuerst auf den Inseln bildet und dass sich frühestens mit der dritten ML geschlossene Filme bilden. Doch soll das Wachstum der zweiten Schicht erst mit einer Oberflächenbedeckung von  $\sim 0,8$  ML beginnen. Bei unseren Experimenten

wurden die schwarzen Innenstrukturen schon bei sehr geringen Bedeckungen beobachtet (vergleiche zum Beispiel Abbildung 7-2, Abbildung 7-4 b).



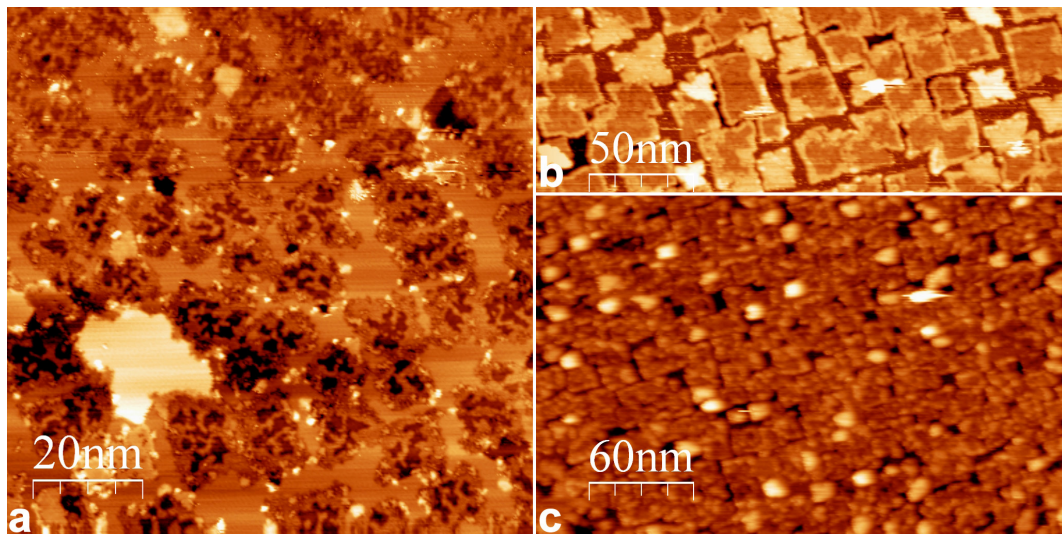
**Abbildung 7-14 Modell von MgO auf Silber**

Die topographischen Abbildungen bei 3 V zeigen, dass  $\text{MgO}_a$  auf dem Silber sitzt. Die  $\text{MgO}_b$ -Inseln sind im Silber eingebettet. Auf ihnen beginnt sich die 2 ML zu bilden.

Bei den durchschnittlichen Temperaturen von  $215^\circ\text{C}$  während der Filmpräparation ist die Mobilität der Oberflächenatome des Silbers sehr hoch, wie zum Beispiel an den veränderten Stufenkanten erkannt werden kann. Daher ist es vorstellbar, dass sich Silber auf den  $\text{MgO}_b$ -Inseln befinden könnte. Andererseits wurde in der Literatur berichtet, dass sich kein Silber auf den Inseln befindet [72,76].

Erste spektroskopische Untersuchungen unsererseits stehen kurz vor der Vollendung. Mit den neuen Ergebnissen sollte die Art der dunklen Innenstruktur verstanden werden.

Besonders interessant ist bei beiden Erklärungen die tiefschwarze Abbildung bei Tunnelspannungen innerhalb der Bandlücke. Ein dickerer MgO-Film könnte lokal die effektive Barrierenbreite erhöhen und so die Tunnelwahrscheinlichkeit senken [106]. Für Silber auf dünnen MgO-Filmen auf Molybdän wurde von einem Ladungstransfer berichtet der zu einer negativen Aufladung der Silberatome führt. [100] Wegen der hohen Ähnlichkeiten der beiden Systemen MgO/Ag und MgO/Mo kann von einem ähnlichem Verhalten ausgegangen werden.



**Abbildung 7-15 Innenstruktur der MgO-Inseln**

- (a) Neben den dunklen Innenstrukturen der Inseln sind auch Defekte an den Inselkanten zu erkennen. STM-Parameter:  $U = -1$  V;  $I = 0,1$  nA.  
[Deposition :  $t = 4$  min;  $I = 3$  A;  $U = 2,6$  V;  $T = 245^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,31$  ML/min]
- (b) Bei einigen Aufnahmen wurden die Innenstrukturen auch bei Spannungen über  $+3$  V als Vertiefungen abgebildet. STM-Parameter:  $U = 4$  V;  $I = 0,05$  nA.  
[Deposition:  $t = 3$  min;  $I = 2,9$  A;  $U \approx 2,5$  V;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,32$  ML/min]
- (c) MgO-Inseln mit dunkler Innenstruktur bei  $+3$  V.  
STM-Parameter:  $U = 3$  V;  $I = 0,05$  nA. [Deposition: wie (a)]

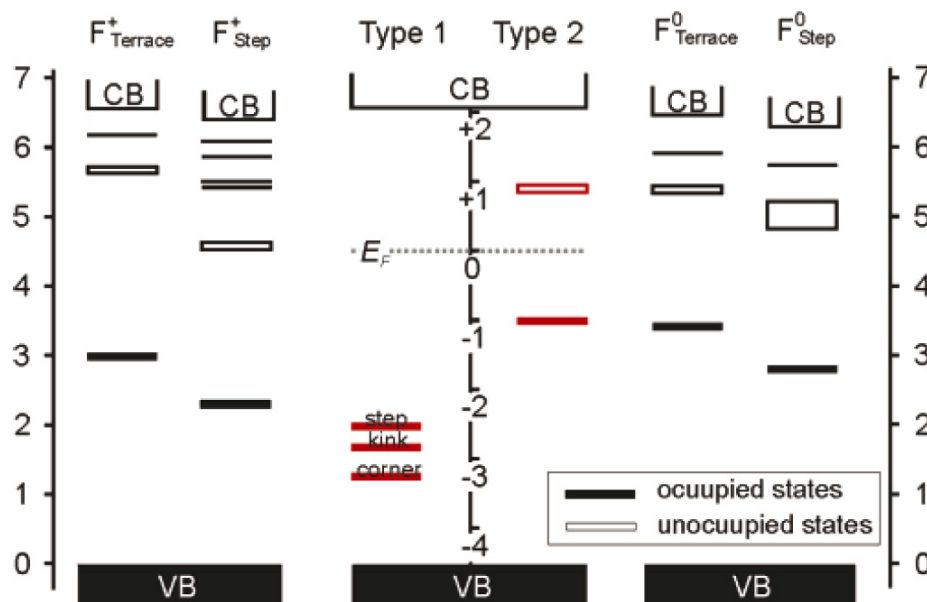
## 7.3 Defekte der Magnesiumoxidinseln

Die Grundlage für die Chemie an der Oberfläche von Metalloxiden ist die Existenz von hoch reaktiven Defekten. Beim MgO können zwei Arten von Fehlstellen unterschieden werden. Ein fehlendes Mg-Ion wird V-Zentrum genannt [101]. Fehlt im Gitter ein Sauerstoffatom, wird dieses F-Zentrum (Farbzentrum) genannt. Diese Stellen sitzen meist an morphologischen Änderungen des Films wie *kinks* (Knicke), Stufen oder Terrassen [102]. Von den Defekten werden die F-Zentren besonders intensiv erforscht, da sie eine wichtige Rolle in der Katalyse spielen [8]. Die Sauerstofffehlstellen haben einen positiven Ladungsüberschuss, der durch lokalisierte Elektronen ausgeglichen werden kann. Die Beennung erfolgt nach der verbleibenden Ladung. So gibt es  $F_s^0$ ,  $F_s^+$  und  $F_s^{2+}$ -Zentren (2, 1 oder 0 Elektronen). Das S als Index zeigt an, dass sich die Defekte an der Oberfläche (*surface*) befinden. Da die Elektronen in den Defekten Licht absorbieren, färbt ihr Vorhandensein Kristalle. Deshalb werden sie Farbzentren genannt.

In der Literatur [77] wird die Identifizierung von Defekten an 4 ML MgO-Filmen auf Ag bei negativen Spannungen berichtet. In dieser Arbeit wird erstmals die Untersuchung von Defekten an ultradünnen MgO-Filmen bei einer Oberflächenbedeckung  $< 1$  ML präsentiert.

Bei negativen Spannungen tunneln die Elektronen von den gefüllten Silberzuständen in die unbesetzten Zustände der Spitze. Die Defekte erhöhen die Leitfähigkeit lokal und werden als helle Erhebungen abgebildet, wenn die Tunnelspannung den Wert der Defektzustände erreicht. Ideal gewachsene MgO-Filme haben keine Zustände, die unter diesen Tunnelbedingungen zum Strom beitragen könnten.

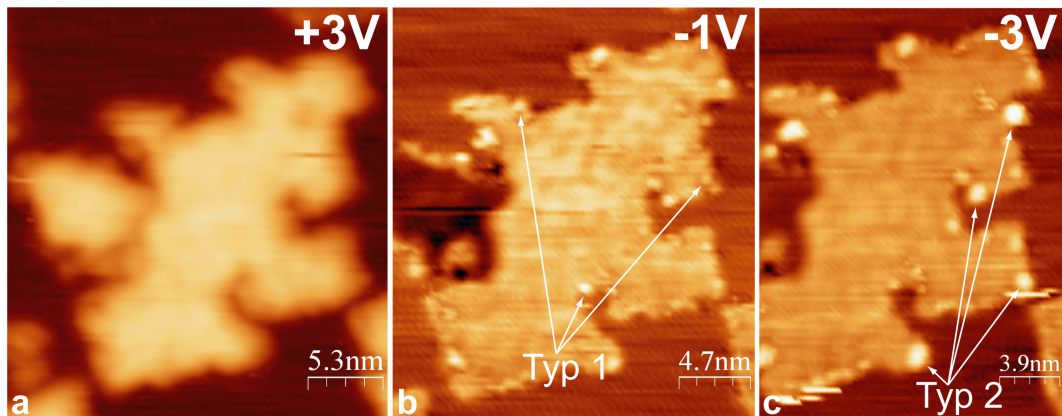
In den STM-Aufnahmen können zwei verschiedene Arten beobachtet werden. Die erste Art der Defekte wird, schon ab geringen negativen Spannungen, als kleine Erhebung abgebildet. Bei Spannungen um -3 V zeigen sich die Defekte der zweiten Art als breite Erhebungen. Durch STS auf den Defekten konnten die Positionen der besetzten und unbesetzten Zustände bestimmt werden. Der Vergleich mit theoretisch berechneten Werten ermöglichte die Identifizierung der Typ 1-Defekte als  $F_s^+$ . Die zweite Art wurde als  $F_s^0$  bestimmt.



**Abbildung 7-16 Vergleich gemessener (Mitte) und theoretischer Defektzustände (Seiten) aus [77]**

Defekte vom Typ 1 entsprechen  $F_s^+$ -Zentren. Defekte vom Typ 2  $F_s^0$ -Zentren.

Die Abbildung 7-17 zeigt Vergrößerungen aus der Spannungsreihe, die im letzten Abschnitt vorgestellt wurde. Die topographischen Abbildungen zeigen, dass die Inseln 3 ML hoch sind. Wie in der Literatur beschrieben, zeigen die Inseln ( $MgO_n$ ) an ihren Kanten Erhebungen, die bei Abbildungen mit 3 V nicht sichtbar sind und erst bei negativen Tunnelspannungen erscheinen. Auch können die zwei verschiedenen Typen unterschieden werden. Typ 2-Defekte werden bei -3 V mit einem deutlich größeren Durchmesser abgebildet, als die Defekte des Typ 1 (Abbildung 7-17 c).

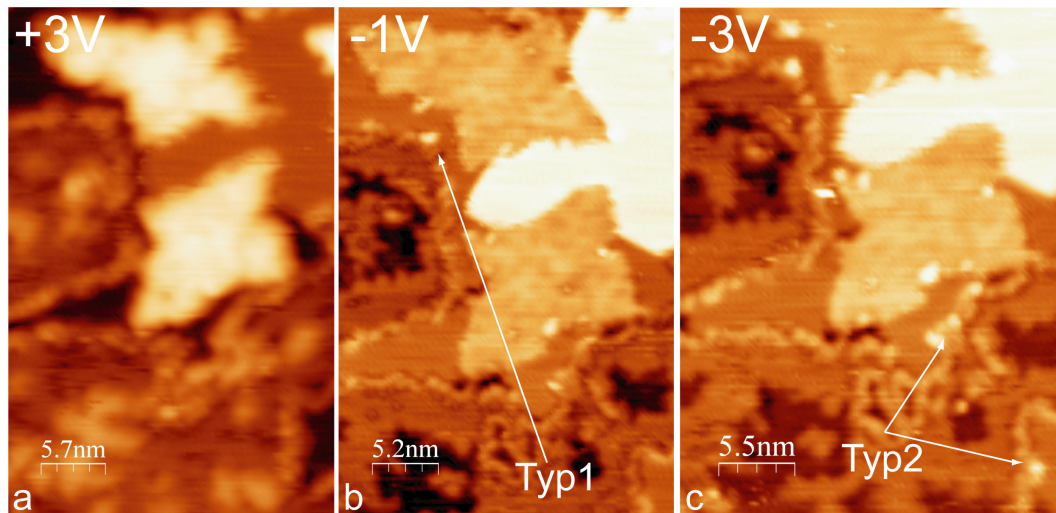


**Abbildung 7-17 Identifizierung von Farbzentren in den MgO-Inseln**

- (a) Die Topographiaufnahme bei 3 V zeigt keine Erhöhungen an den Inselkanten. STM-Parameter:  $U = 3 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .  
 [Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U \approx 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,28 \text{ ML/min}$ ]
- (b) Erhebungen werden an den Stufenkanten bei negativen Spannungen sichtbar. Es handelt sich um Defekte, da der ideal gewachsene MgO-Film keine Zustände innerhalb seiner Bandlücke hat, in die getunnelt werden könnte. STM-Parameter:  $U = -1 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ . [Deposition: wie (a)]
- (c) Einige Defekte vergrößern sich bei -3 V. Diese Typ 2-Defekte wurden durch STS als  $F_3^0$ -Zentren identifiziert [77]. Typ 1-Defekte sind  $F_3^+$ -Zentren. STM-Parameter:  $U = -3 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ . [Deposition: wie (a)]

Nicht nur bei  $\text{MgO}_a$  konnten Farbzentren identifiziert werden. Bei genauer Betrachtung sind auch Defekte bei  $\text{MgO}_b$  zu erkennen. Ihre Dichte und Intensität ist gleichwohl viel geringer. Abbildung 7-18 zeigt die identifizierten Defekte bei eingebetteten MgO-Inseln.

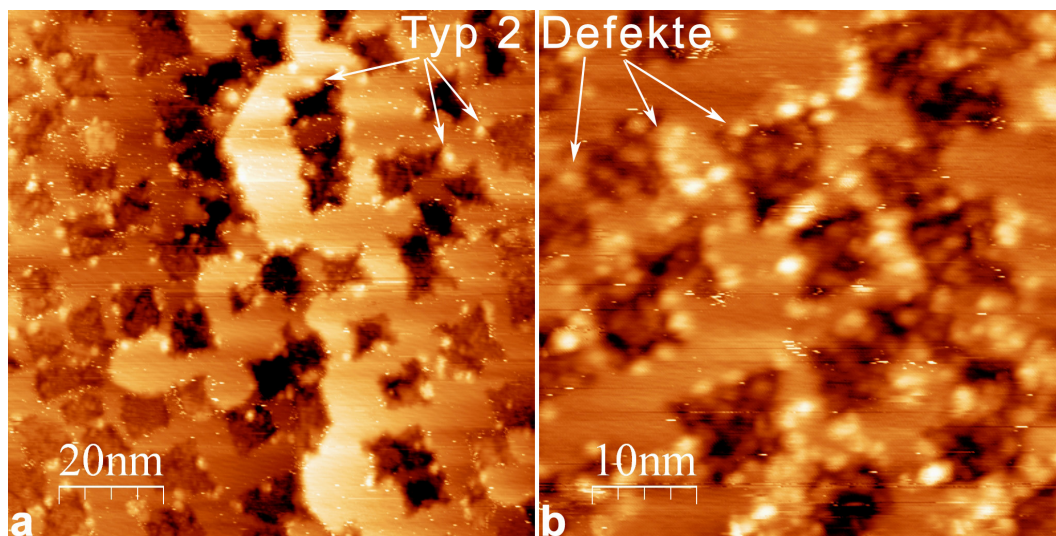
Es wurden vereinzelt hohe Erhebungen an den Inselkanten bei einer Tunnelspannung von 1 V abgebildet. Besonders deutlich traten sie bei den Aufnahmen in Abbildung 7-19 hervor. Die theoretischen Werte aus dem Energiediagramm (Abbildung 7-16) zeigen, dass nur von den  $F^0$ -Zentren (Typ 2-Defekte) ein Beitrag zum Tunnelstrom zu erwarten ist. In [77] konnten die Zustände in STS-Spektren identifiziert werden. Es wurden jedoch keine STM-Aufnahmen präsentiert. Obwohl in anderen Abbildungen auch vereinzelt Defekte bei 1 V zu identifizieren sind, erschienen sie nur in Abbildung 7-19 in einer großen Menge. Diese abgebildeten Stellen wurden vor der Aufnahme mit 1 V mit hohen positiven Spannungen untersucht (a: einmal 4 V; b: zweimal 4 V und einmal 5 V). Dabei wurden entweder Defektstellen geladen oder erzeugt.



**Abbildung 7-18 Identifizierung von Farbzentren in den MgO<sub>s</sub>**

Auch bei den eingebetteten Inseln lassen sich wenige Defekte identifizieren

- (a) STM-Parameter:  $U = 3 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .  
[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U \approx 2,5 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,28 \text{ ML/min}$ ]
- (b) STM-Parameter:  $U = -1 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ . [Deposition: wie (a)]
- (c) STM-Parameter:  $U = -3 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ . [Deposition: wie (a)]



**Abbildung 7-19 Induzierte Defekte an den MgO-Kanten**

- (a) Bei  $1 \text{ V}$  wurden an den Inselkanten Typ 2-Defekte abgebildet, sie wurden durch vorheriges Tunneln bei  $4 \text{ V}$  induziert. STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,05 \text{ nA}$ .  
[Deposition:  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,24 \text{ ML/min}$ ]
- (b) Auch bei dieser Aufnahme konnten Erhöhungen an den Kanten der Inseln beobachtet werden. Die unbesetzten Zustände der  $F_s^0$ -Zentren könnten bei  $1 \text{ V}$  zum Tunnelstrom beitragen. Diese Stelle wurde vorher zweimal bei  $4 \text{ V}$  und einmal mit  $5 \text{ V}$  untersucht. Dabei wurden die Defekte erstellt.  
STM-Parameter:  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,03 \text{ nA}$ . [Deposition: wie (b)]



## 7.4 Einfluss der Präparationsbedingungen

Das epitaktische Wachstum reagiert sehr sensibel auf verschiedene Parameter, die zwischen gleichmäßigem Inselwachstum und ungleichmäßigem, hügeligem Wachstum entscheiden. In Reihenfolge ihres Einflusses sind diese: Terrassengröße des untersuchten Gebiets, Temperatur des Substrats während der Präparation, Mg-Fluss des Verdampfers.

### 7.4.1 Einfluss des Substrates

Für das epitaktische Wachstum der Inseln sind flache Terrassen, auf denen sich die Inseln bilden können, essentiell. Sie bilden sich gut ab ca. 40 nm breiten, flachen Streifen oder größeren Ebenen. Schon Gebiete mit mehreren, kurz aufeinanderfolgenden Stufenkanten sorgen für Unregelmäßigkeiten im Wachstum. Darum ist die sorgfältige Präparation des Silbers für die spätere Filmqualität entscheidend (Kapitel 5.2).

### 7.4.2 Einfluss der Temperatur

Die Substrattemperatur beeinflusst das Wachstum der Filme und die Mobilität der Silberoberfläche maßgeblich. Gute Ergebnisse wurden bei Depositionen zwischen 205°C und 275°C gewonnen. Diese Werte stimmen gut mit den Beobachtungen anderer Gruppen überein [73,72]. Das MgO soll bei Temperaturen unter 200°C mosaikartige Strukturen bilden, die von Wollschläger *et al.* in LEED-Aufnahmen beobachtet wurden [103]. Unsere Experimente umfassten nur wenige Präparationen mit Substrattemperaturen < 200°C. Es konnte nur beobachtet werden, dass sich keine MgO-Inseln bilden.

Sind die Substrattemperaturen größer als ca. 275°C, so erhöht sich die Mobilität des Silbers stark. Deponierte Inseln werden vom Silber umflossen. Die Aufnahmen ähneln denen von Versuchen mit dem *post annealing* (Kapitel 5.3, Abbildung 5-8).

### 7.4.3 Einfluss der Magnesiumverdampfungsrate

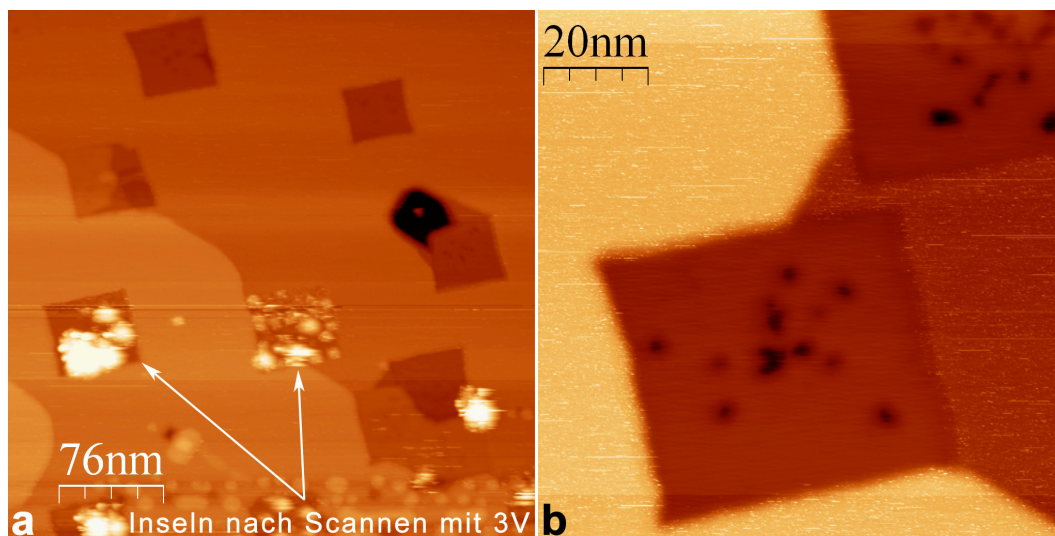
Mit dem AES ist es möglich, die Menge des MgO auf der Oberfläche abzuschätzen (Kapitel 5.3.1.1). Die Depositionszeit betrug bei den meisten Präparationen 3 Minuten, bei einem Filamentstrom von 2,9 A. Dadurch kann durch die beobachtete Oberflächenbedeckung abgeschätzt werden, ob bei der Deposition der Fluss hoch oder niedrig war. Durch die beobachtete, unterschiedliche Oberflächenbedeckung bei konstanten Parametern des Mg-Verdampfers wird vermutet, dass er keine genau reproduzierbaren Flüsse liefert (siehe auch Kapitel 2.2.2 Magnesiumverdampfer).

Die Aufnahmen der Abbildung 7-21 zeigen sehr wenig Material auf der Oberfläche, obwohl die Depositionszeit bei 3 Minuten lag. Die etwas geringere

Filamentenspannung von 2,4 V, bei einem fest eingestellten Strom von 2,9 A, deutet auch auf einen geringeren Fluss hin, obwohl andere Präparationen mit 2,4 V vergleichbare Aufnahmen wie Präparationen mit höheren Spannungen lieferten. Diese Bedingungen führten zu einem Wachstum von besonders großen Inseln.

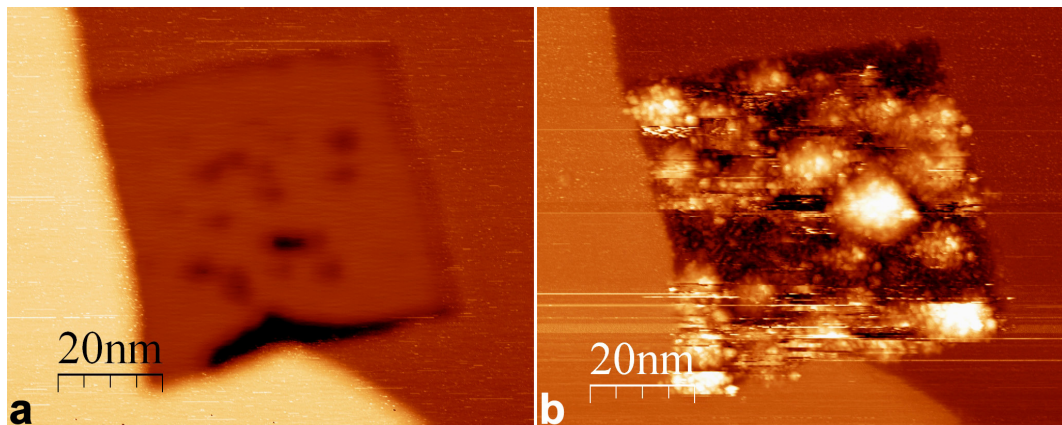
Bei dieser Präparation kam es auch zu einem weiteren Phänomen. Die Struktur der Inseln wurde irreversibel durch die Untersuchung mit einer Spannung von 3 V verändert. Das Besondere daran war, dass nur der Bereich mit MgO verändert wurde. Die reine Silberoberfläche wurde nicht beeinflusst. Die Spitze wurde auch nicht geändert, da bei späteren, größeren Aufnahmen zerstörte und intakte Gebiete gleichzeitig abgebildet wurden (Abbildung 7-21 a).

Die Aufnahmen wurden mit einer frisch geätzten Spitze erstellt. Es wird vermutet, dass sich auch nach dem Sputtern noch Verunreinigungen an der Spitze befanden, die diese Veränderungen der Oberfläche verursachten. Zu Beginn der Untersuchungen von deponierten MgO auf Silber, veränderten Aufnahmen mit Spannungen von  $\pm 3$  V und mehr die Oberfläche. Zu dem Zeitpunkt wurde vermutet, es handle sich um ein Phänomen des Systems. Inzwischen werden Aufnahmen im selben Bereich mit diesen Spannungswerten reproduzierbar erstellt (zum Beispiel Abbildung 7-11).



**Abbildung 7-20 Große MgO-Inseln auf Silber**

- (a) Auf der Oberfläche sind wenige, dafür aber große, Inseln abgebildet worden. Wurde versucht, die Inseln mit 3 V abzubilden, änderte sich das MgO irreversibel. STM-Parameter:  $U = 1$  V;  $I = 0,75$  nA.  
[Deposition :  $t = 3$  min;  $I = 2,9$  A;  $U = 2,4$  V;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss = 0,09 ML/min]
- (b) Eine einzelne MgO-Insel wird, an einer Ag-Stufenkante eingebettet, abgebildet. STM-Parameter:  $U = 1$  V;  $I = 0,75$  nA. [wie (a)]



**Abbildung 7-21 Veränderung von großen MgO-Inseln bei 3 V**

Wurde versucht, die großen Inseln mit 3 V abzubilden (nicht dargestellt) veränderte sich nur das MgO auf der Oberfläche. Das Silber wurde nicht beeinflusst. Dieser Effekt wird der benutzten Spitze zugeschrieben, die frisch geätzt war. Bei anderen Versuchen konnten die Filme ohne Probleme reproduzierbar abgebildet werden. STM-Parameter (a, b):  $U = 1 \text{ V}$ ;  $I = 0,75 \text{ nA}$ .

[Deposition :  $t = 3 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,4 \text{ V}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,09 \text{ ML/min}$ ]

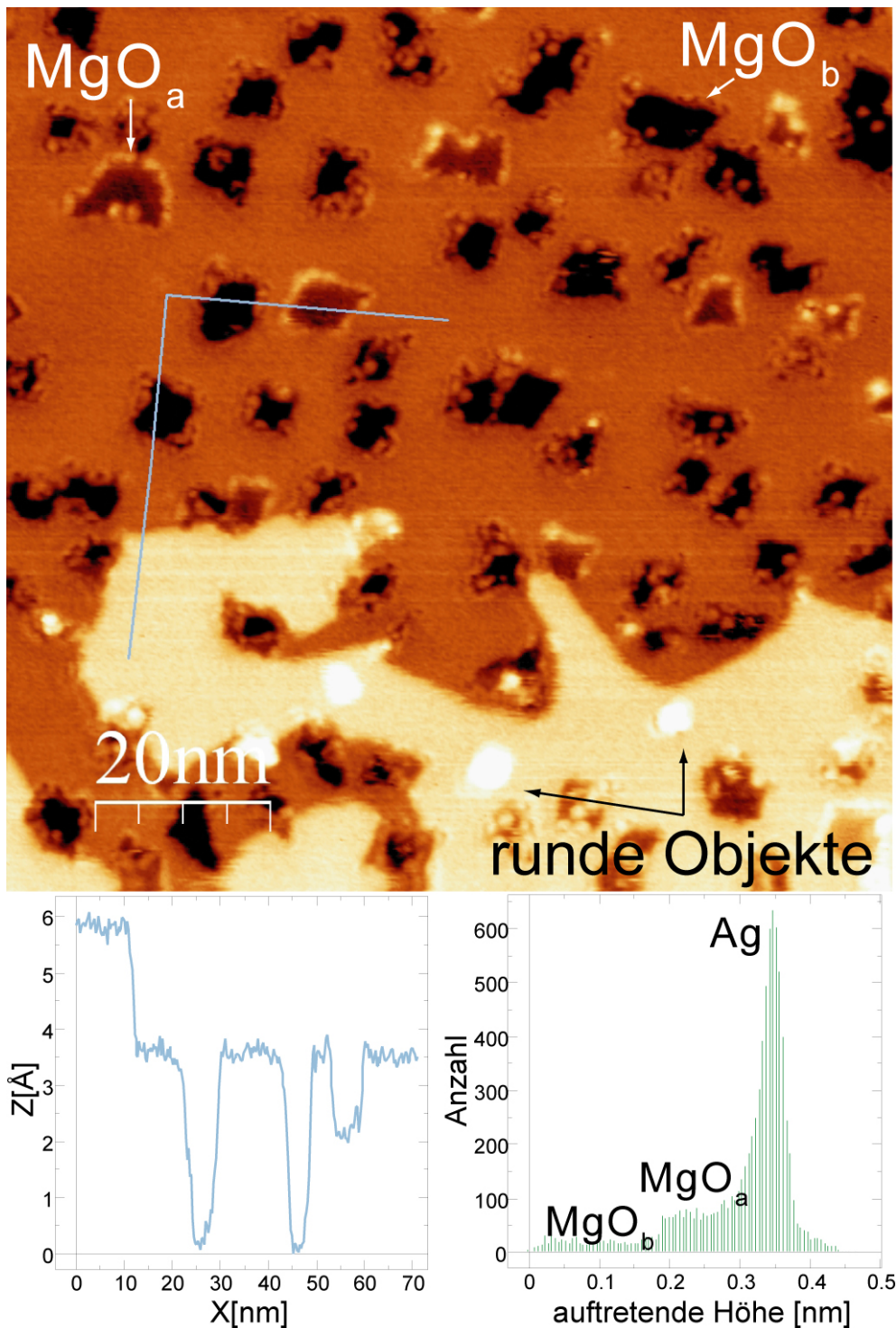
## 7.5 NC-AFM-Experimente

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Abbildung mit dem frequenzmodulierten Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskop (NC-AFM) nicht durch elektronische Effekte beeinflusst wird, wie es beim STM der Fall ist; das NC-AFM gibt eher die Topographie der Oberfläche wieder [104]. Dieses war eine wesentliche Motivation, die dünnen MgO-Filme auch mit dem NC-AFM abzubilden. Entgegen dieser Erwartungen zeigte sich jedoch, dass der Kontrast in der Topographie stark von der Spitzenkonfiguration abhängt. Da die Spitze einen Abstand von nur wenigen Ångström zur Oberfläche hat, wird der Kontrast vom Potential des letzten Spitzenatoms bestimmt. Anhand eines Modells wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die MgO-Inseln von einem Anion hell und einem Kation dunkel abgebildet werden.

Um den spitzenabhängigen, auf einer elektrostatische Wechselwirkung basierenden Kontrast näher zu untersuchen, wurde im frequenzmodulierten NC-AFM Modus zusätzlich die Kelvinmodulationstechnik verwendet, die in Kapitel 4.3 beschrieben wird. Das sogenannte KPFM (*Kelvin Probe Force Microscope*) ist die Rastersondenmikroskopmethode, um auch lokale Austrittsarbeitdifferenzen auf der Nanometerskala zu untersuchen.

In einer Kelvinmessung werden sowohl die Topographie als auch, zur gleichen Zeit, die Austrittsarbeit der Oberfläche abgebildet. Zusätzlich sind durch die Minimierung elektrostatischer Kräfte exakte Höhenmessungen zu erwarten [54].

Im Folgenden werden erste NC-AFM- und KPFM-Untersuchungen an ultradünnen MgO-Filmen, die innerhalb des Rahmens dieser Arbeit realisiert wurden, vorgestellt und analysiert.



**Abbildung 7-22 MgO-Abbildung mit dem NC-AFM**

Wie mit dem STM, können zwei Arten von MgO-Inseln beobachtet werden.  
 NC-AFM-Parameter:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ;  $\Delta f = -40 \text{ Hz}$ ;  $A = 200 \text{ mV}$ ;  $v = 50 \text{ nm/s}$ ;  
 $c = 29 \text{ N/m}$ ;  $f_0 = 318 \text{ kHz}$ ; Kelvin (nicht gezeigt):  $TC = 30 \text{ ms}$ ;  $Sens = 1 \text{ V}$ ;  
 $U_{AC} = 0,3 \text{ V}$ ;  $Phase = 126^\circ$ ;  $f_{AC} = 630 \text{ Hz}$ .

[Deposition:  $t = 2 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,14 \text{ ML/min}$ ]

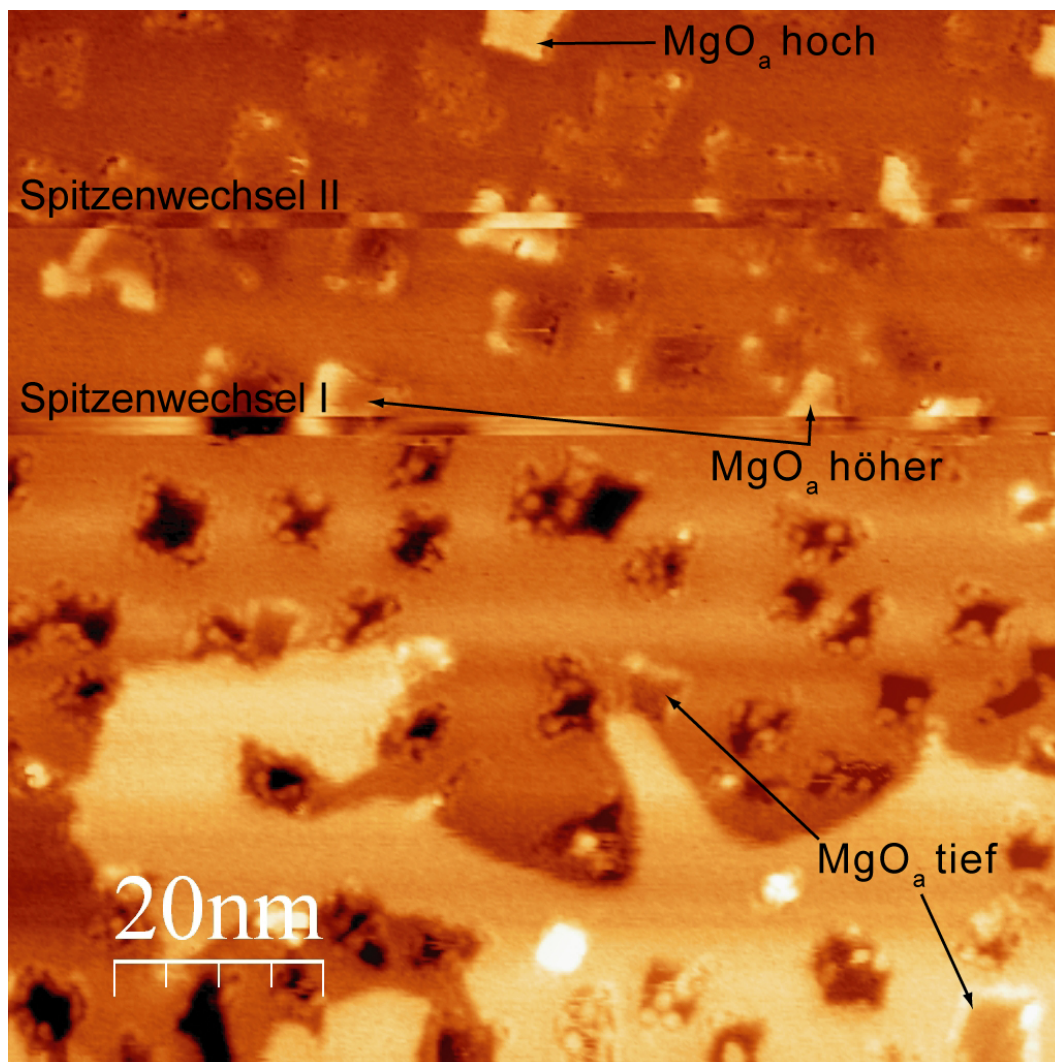
### 7.5.1 Abbildung der Topographie

Im Folgenden werden typische NC-AFM-Aufnahmen von epitaktisch gewachsenen MgO-Filmen auf dem Silbersubstrat gezeigt und es wird auf die Abbildung mit dem NC-AFM eingegangen. Der Film auf der Oberfläche ließ sich scharf abbilden, was sehr gut in Abbildung 7-22 zu erkennen ist. Die Aufnahme zeigt eine gut mit den STM-Abbildungen korrespondierende Topographie: es existieren zwei Arten von quadratischen MgO-Inseln mit einer Kantenlänge von 10 nm bis 20 nm, des Weiteren hohe, runde Objekte und unregelmäßige Strukturen der Ag-Stufenkanten.

Auf der Oberfläche werden die Inseln dunkel, also tiefer liegend als das Substrat, abgebildet. Das Profil und das Histogramm in Abbildung 7-22 zeigen den höheren Film 1 Å tiefer liegend als das Silber und den noch tiefer liegenden Film etwa 3 Å unterhalb der Silberoberfläche. Nach den STM-Aufnahmen bei 3 V zu urteilen, wird ein Anteil der Inseln auf dem Substrat liegend abgebildet, wie es Abbildung 7-14 zeigt. Dies wurde auch für die AFM-Aufnahmen erwartet. Die höher abgebildete Inselart soll in Anlehnung an die Nomenklatur der STM-Messungen  $\text{MgO}_a$  genannt werden, die andere  $\text{MgO}_b$  (Abbildung 7-22). Es wird sich später zeigen, dass die so benannten Inseln denen in den STM-Aufnahmen entsprechen.

Des Weiteren wird ein scharfer, heller Rand um jede MgO-Insel abgebildet, der sich teilweise aus einzelnen hellen Punkten zusammensetzt. Dieser Kontrast wird wahrscheinlich von einzelnen Punktdefekten an den Kanten und Ecken des Filmes erzeugt.

Direkt nach der Aufnahme, die in Abbildung 7-22 gezeigt wird, wurde die Aufnahme aus Abbildung 7-23 gewonnen. In ihr sind zwei Spitzenwechsel aufgetreten, nach denen sich der Kontrast geändert hat. Vor dem ersten Spitzenwechsel ist der Kontrast der gleiche, wie der in Abbildung 7-22 gezeigte, zumal kein Spitzenwechsel zwischen beiden Aufnahmen auftrat. Die  $\text{MgO}_b$ -Inseln scheinen um  $\Delta z_b = -2,9 \text{ \AA}$  unterhalb der Silberoberfläche zu liegen. Nach dem ersten Spitzenwechsel erscheinen alle MgO-Inseln in einem helleren und ähnlichen Kontrast wie der vom Silber - die Inseln wurden weniger tief abgebildet ( $\Delta z_b = -1 \text{ \AA}$ ). Nach dem zweiten Spitzenwechsel ist der Kontrast der  $\text{MgO}_b$ -Inseln gleich oder sogar ein wenig heller als der von Silber ( $\Delta z_b = +0,4 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{MgO}_a$ -Inseln sind jetzt deutlich höher abgebildet worden ( $\Delta z_a = +2,9 \text{ \AA}$ ). All diese interessanten Abbildungsphänomene sind sehr wahrscheinlich auf Spitzeneffekte zurückzuführen, was im Folgenden qualitativ erklärt werden soll.



**Abbildung 7-23 Spitzenwechsel beeinflusst die Höhe der NC-AFM-Abbildung**

Deutlich ist zu erkennen, dass das zuerst ins Substrat eingebettet erscheinende  $\text{MgO}_a$  nach dem Spitzenwechsel höher abgebildet wird.

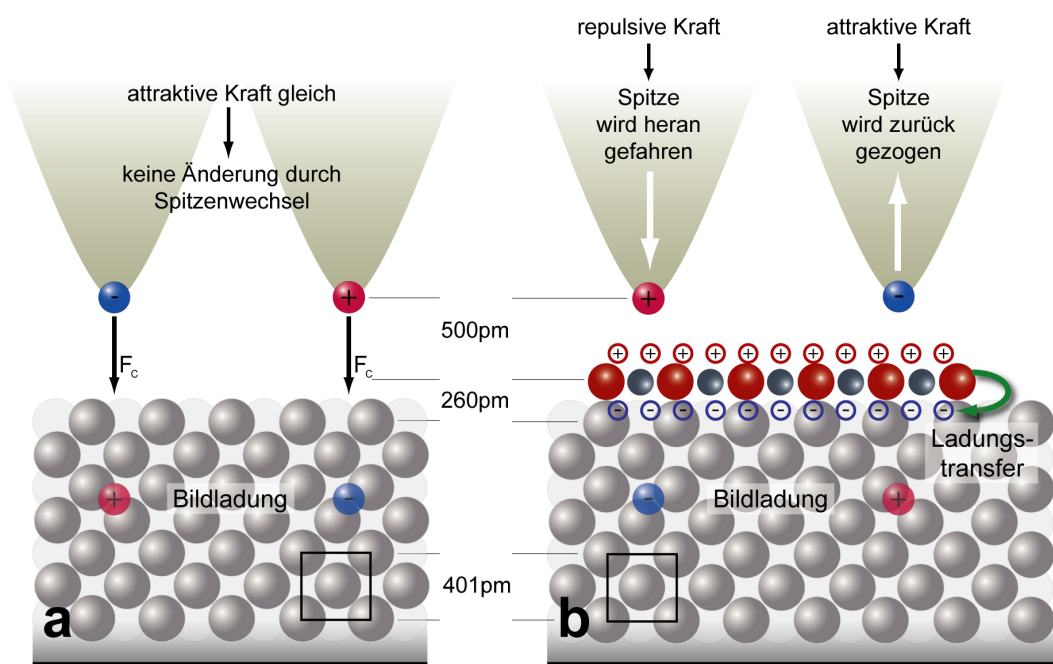
NC-AFM-Parameter:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ;  $\Delta f = -40 \text{ Hz}$ ;  $A = 200 \text{ mV}$ ;  $v = 50 \text{ nm/s}$ ;  
 $c = 29 \text{ N/m}$ ;  $f_0 = 318 \text{ kHz}$ ; Kelvin (nicht gezeigt):  $TC = 30 \text{ ms}$ ;  $Sens = 1 \text{ V}$ ;  
 $U_{AC} = 0,3 \text{ V}$ ;  $Phase = 126^\circ$ ;  $f_{AC} = 630 \text{ Hz}$ .

[Deposition:  $t = 2 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,14 \text{ ML/min}$ ]

In NC-AFM-Studien hat es sich gezeigt, dass die Abbildung von ionischen Systemen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{MgO}$ ) stark vom elektrostatischen Potential des letzten Spitzenatoms bzw. der letzten Spitzenatome beeinflusst wird. Auf der  $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche wurde beispielsweise gezeigt, dass die negativen Fluorionen der obersten Lage als helle, dreieckige Strukturen abgebildet werden, sobald ein Kation an der Spitze sitzt. Umgekehrt werden die Kalziumionen hell abgebildet, wenn sich ein Anion an der Spitze befindet [105]. Die Beobachtungen, die aus den letzten zwei und vielen weiteren Abbildungen entnommen werden können zeigen, dass im Wesentlichen nur zwei verschiedene Kontrastarten existieren. Daher kann

angenommen werden, dass das Potential des letzten Spitzenatoms maßgebend für den Kontrast ist. Im Folgenden wird ein Modell vorgestellt, dass auf der Annahme eines Ions am Ende der Spitze beruht.

Wird die mit MgO-Inseln bedeckte Silberoberfläche mit einer neuen Spitze gerastert, so hat die Spitze in der Regel zunächst Kontakt mit der Oberfläche, bei dem Spitzenwechsel auftreten können. Bei einem Spitzenwechsel, beispielsweise über einer Insel, kann ein Ion (bzw. polares MgO-Molekül) von der Spitze aufgenommen werden. Da die benutzte Siliziumspitze vor dem Gebrauch nicht gesputtert wurde, befand sich ein Oxidfilm auf der Spitze, der ein Abfließen von Ladung behindert.



**Abbildung 7-24 Einfluss der Ladung des letzten Spitzenatoms**

Die Ladung am Ende der Spitze induziert im Metall eine Bildladung (auch Spiegelladung genannt).

Diese Abbildung versucht die Größenverhältnisse zu verdeutlichen. So stimmen die Gitterabstände mit dem ungefähren Spitzenabstand der Aufnahmen überein. Die Ionenradien sind vergrößert dargestellt.

- Über dem Silbersubstrat erfährt die Spitze immer eine attraktive Kraft. Die Krafrichtung ist unabhängig von dem Vorzeichen der Ladung an der Spitze attraktiv, da die induzierte Bildladung immer entgegengesetzt polarisiert ist.
- Durch den Ladungstransfer verhält sich der dünne Film wie ein Dipol. Mit einer negativen Ladung an der Spitze, wird eine attraktive Kraft gemessen. Die Regelung versucht die Kraft konstant zu halten und zieht die Spitze zurück. Der Film wird heller abgebildet.

Wenn sich an der Spitze eine positive Ladung befindet, wirkt die Kraft repulsiv. Die Spitze wird an die Oberfläche genähert. Die Abbildung wird dunkler.

Ein Ion an der Spitze polarisiert die Metalloberfläche (Abbildung 7-24 a). Es induziert unterhalb der Metalloberfläche (im *bulk*) quasi eine Bildladung entgegengesetzten Vorzeichens, auch Spiegelladung genannt. Der Abstand zwischen

Bildladung und einem angenommenen Anion an der Spitze ist doppelt so groß, wie der Abstand Anion zu Oberfläche. Zwischen beiden Ladungen herrscht eine attraktive Coulomb-Kraft. Wird bei einem Spitzenwechsel das Anion durch ein Kation gleicher Ladungsmenge  $|q|$  ersetzt (Abbildung 7-24a, rechts), so ändert sich das Vorzeichen der induzierten Bildladung. Die Coulombkraft bleibt jedoch weiterhin attraktiv und ihr Betrag bleibt gleich, so dass sich nach solch einem Spitzenwechsel die Abbildung der Topographie nicht ändert. Indem die Kraft unverändert bleibt, wird auch die Verstimmung  $\Delta f$  nicht geändert. Obwohl das NC-AFM die Verstimmung  $\Delta f$  und nicht direkt die Kraft misst, wird der Einfachheit halber im Folgenden nur von der Kraft gesprochen.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass wenn sich die Ladungsmenge auf der Spitze ändert, sich mit der Kraft, auch die Verstimmung ändert. Die Abstandsregelung passt dann den Abstand an, so dass eine Änderung in der Topographie zu sehen ist. Weitere Auswirkungen der Abbildung durch Spitzewechsel werden im nächsten Abschnitt 7.5.2 diskutiert.

Obwohl eine Änderung von einem Kation zu einem Anion gleicher Ladungsmenge, zum Beispiel von  $O^{2-}$  zu  $Mg^{2+}$ , die Abbildung der Silberoberfläche nicht verändert, kann dieses die Höhenmessung der Inseln entscheidend beeinflussen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei ultradünnen dielektrischen Filmen auf Metallen die Austrittsarbeit ändert [106]. Einen großen Beitrag zu dieser Änderung liefert ein Ladungstransfer zwischen Film und Substrat an der Grenzschicht, der zu einem Dipol an der Oberfläche führt. Bei der berechneten Änderung von  $\Delta\Phi = -0,94 \text{ eV}$  für 1 ML MgO auf Silber, führt das zu einer Oberfläche der Inseln, die eine netto positive Ladung trägt (Abbildung 7-24 b).

Ein Anion (negative Ladung) an der Spitze spürt beim Rastern über den positiven MgO-Film eine zusätzliche, attraktive Kraft. Die Abstandsregelung versucht, diese Kraft zu kompensieren und zieht die Spitze zurück; die Stelle wird heller abgebildet. Durch einen Wechsel vom Anion zu einem Kation wird die Kraft repulsiv, so dass eine geringere attraktive Kraft gemessen wird. Die Folge ist, dass der Abstandsregelkreis die Spitze in Richtung Oberfläche bewegt; die Insel wird daher dunkler abgebildet.

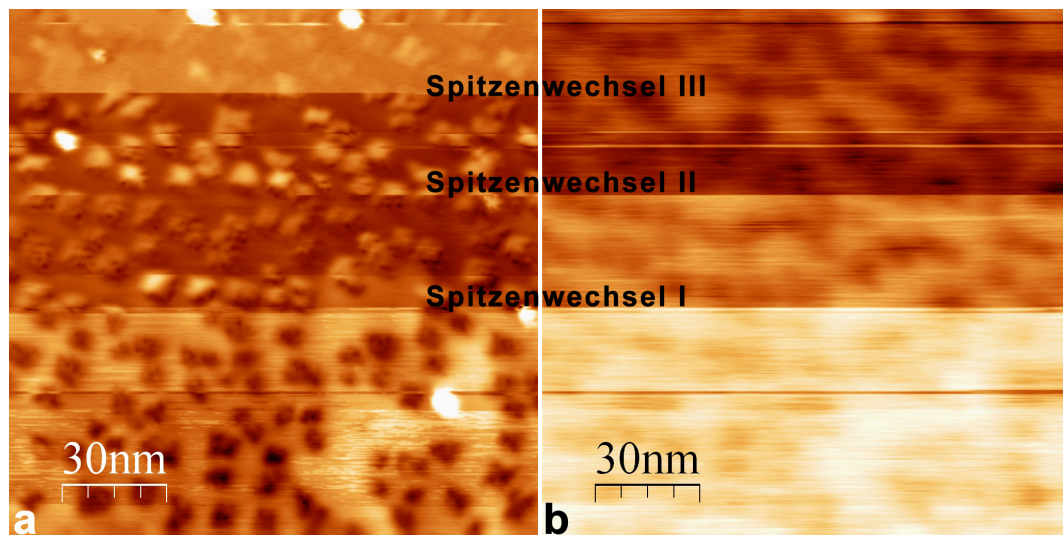
Über den MgO-Inseln gibt die Polarität des letzten Spitzenions der Kraft eine Richtung vor. Durch die Änderung der Polarität wechselt auch die Richtung der Kraft und mit ihr die Richtung der Kompensation im Topographiesignal ( $Z$ ). Wie oben beschrieben, hat die durch das letzte Spitzenion unter der Metalloberfläche induzierte Spiegelladung keinen Einfluss auf die Bildgebung, sondern nur einen konstanten attraktiven Kraft-Offset erzeugt.



### 7.5.2 Kontrastinversion bei Kelvinmessungen

Nach den im letzten Kapitel gemachten Beobachtungen scheint es, dass das elektrostatische Potential des letzten Spitzenions den Kontrast der MgO-Inseln maßgebend beeinflusst. Solche elektrostatischen Phänomene sollten sich mit dem KPFM sehr gut untersuchen lassen.

Die Aufnahmen, die mit dem Kelvinmikroskop gewonnen wurden, zeigen tatsächlich die elektrostatische Antwort im Messsignal nach einem Spitzenwechsel. Eine Rohaufnahme wird in Abbildung 7-25 präsentiert. Von ihr ausgehend, soll das Modell des Spitzenwechsels verifiziert und verfeinert werden. Die genaue Analyse soll Schritt für Schritt erfolgen, beginnend mit dem Topographiesignal (Abbildung 7-25 a).



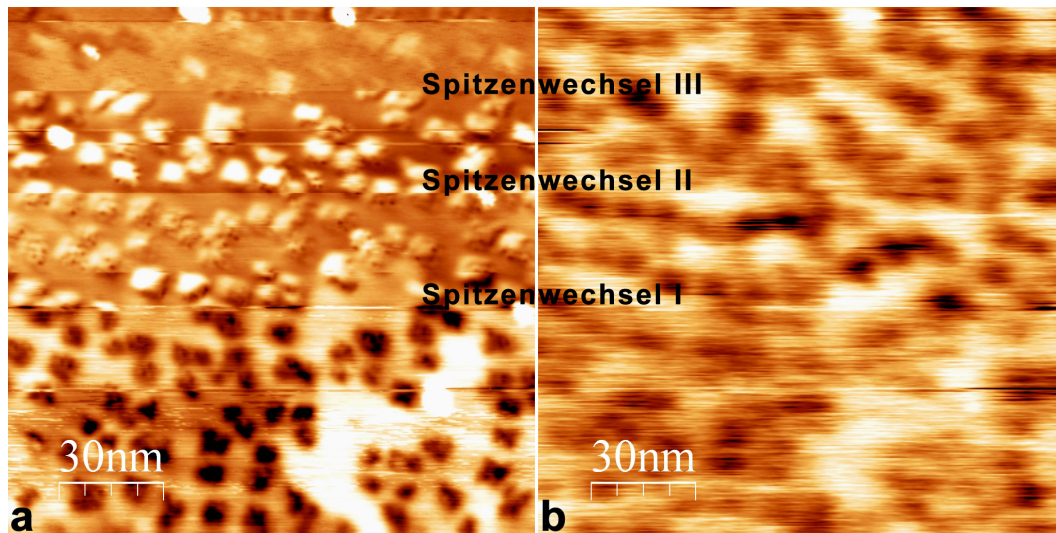
**Abbildung 7-25 Rohdaten einer Kelvinmessung mit Spitzenwechseln**

In beiden Messkanälen (a: Z; b: Kelvin) sind drei große Spitzenänderungen zu erkennen. Im Topographiekanal ist die Kontrastinversion zu beobachten. Auch im Kelvinsignal werden die Spitzenwechsel deutlich. (Bei a wurden Kontrast und Helligkeit angepasst.)

NC-AFM-Parameter:  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ ;  $\Delta f = -30 \text{ Hz}$ ;  $A = 200 \text{ mV}$ ;  $v = 75 \text{ nm/s}$ ;  
 $c = 29 \text{ N/m}$ ;  $f_0 = 318 \text{ kHz}$ ; Kelvin:  $TC = 30 \text{ ms}$ ;  $Sens = 1 \text{ V}$ ;  $U_{AC} = 0,5 \text{ V}$ ;  
 $Phase = 126^\circ$ ;  $f_{AC} = 630 \text{ Hz}$ .

[Deposition:  $t = 2 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ; Fluss =  $0,14 \text{ ML/min}$ ]

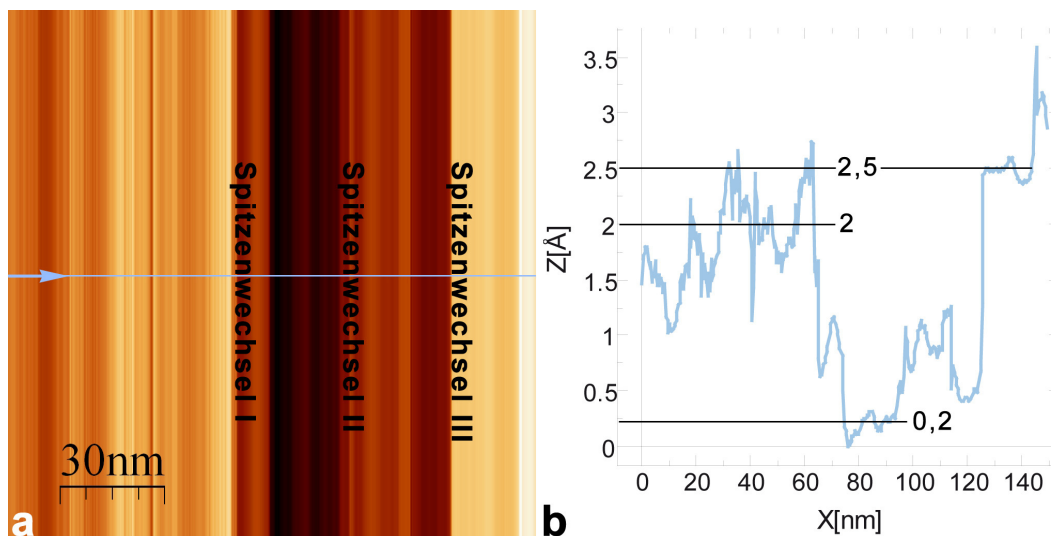
Die Topographieaufnahme bildet die Oberflächenstrukturen nicht sehr scharf ab (vergleiche mit Abbildung 7-22), was offensichtlich daran liegt, dass die Entfernung der Spitze zur Oberfläche eher groß war (ca. ein Nanometer). Des Weiteren lassen sich viele Spitzenänderungen beobachten, die sich jedoch in drei große Spitzenwechsel eingliedern lassen, welche die Abbildung entscheidend beeinflussen. In den Rohdaten des Topographiesignals sind deutlich Sprünge der mittleren Oberflächenebene zu erkennen. Zur besseren quantitativen Analyse wurden alle Zeilen entlang der schnellen Rasterrichtung auf eine Ebene gesetzt (*flatten*).



**Abbildung 7-26** Bearbeitete Daten der Kelvinmessung

Nach der Bearbeitung sehen die Abbildungen aus, als lägen sie fast auf einer Ebene.

In der so präparierten Abbildung 7-26 a befinden sich die Inseln auf einer einzelnen, mittleren Ebene. Danach wurde die Differenz mit den Rohdaten gebildet, so dass die einzelnen Strukturen der Oberfläche (Inseln etc.) aus der Rohaufnahme entfernt wurden (Abbildung 7-27).

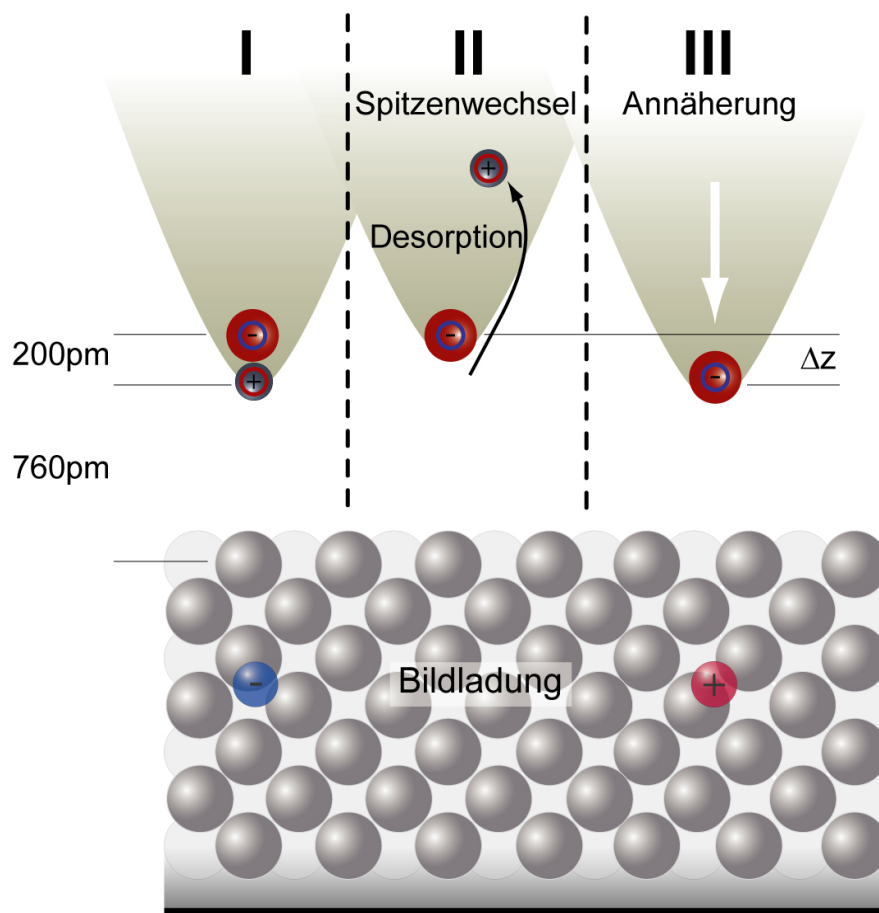


**Abbildung 7-27** Auswertung Topographieänderung nach Spitzenwechsel

- (a) zeigt das Topographiesignal aus Abbildung 7-25 a. Die einzelnen Strukturen der Oberfläche wurden entfernt. Die Spitzenänderungen wurden wie in der Originalaufnahme markiert.
- (b) Für den *line scan* wurden die Y-Werte von a aufsummiert und genormt aufgetragen. Damit können die Veränderungen an der Spitze direkt abgelesen werden. Die schnelle Rasterrichtung verläuft entgegen „normaler Aufnahmen“ von oben nach unten und die Langsame von links nach rechts.

Das Ergebnis beinhaltet jetzt nur die einzelnen Sprünge der mittleren Oberflächenebene. Letztlich wurde die Aufnahme um  $90^\circ$  nach rechts gedreht, um den Mittelwert der einzelnen Linien (in Y-Richtung) bilden zu können. Die so erhaltene Aufnahme ist in Abbildung 7-27 a gezeigt. Es können jetzt die auftretenden Höhenunterschiede sehr gut vermessen werden. (Abbildung 7-27 b).

In dem Profil der gemittelten Y-Werte lassen sich die Sprünge genau erkennen. Der Bereich vor dem ersten, großen Spitzenwechsel wird im Mittel in einer Höhe von ca.  $2 \text{ \AA}$  abgebildet, wobei von links nach rechts das Z-Signal um  $1 \text{ \AA}$  leicht zunimmt. Nach dem ersten Spitzenwechsel wird die Silberoberfläche ca.  $2 \text{ \AA}$  tiefer, auf einem Wert von  $0.2 \text{ \AA}$ , abgebildet. Das Signal verbleibt zwischen erstem und zweiten Spitzenwechsel relativ konstant auf niedrigem Niveau. Danach erhöht sich das Signal um  $0.8 \text{ \AA}$  auf ca.  $1 \text{ \AA}$ . Der dritte Spitzenwechsel führt zu einer großen Änderung von  $2.3 \text{ \AA}$  auf einen Wert von ca.  $2,5 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 7-28 Modell des Spitzenwechsels mit Höhenänderung**

Durch den Verlust von Material wird die Spitze kürzer. Der Piezo regelt die Höhendifferenz nach.

Mit Hilfe der in Abbildung 7-28 gezeigten Darstellung, können die Beobachtungen wie folgt erklärt werden: Da davon ausgegangen werden kann, dass die Silberoberfläche während des Rasterns plan bleibt, muss die Änderung der Spitze die Höhenmessung beeinflussen. Die Erklärung ist eine Längenänderung der Spitze. Bei Spitzenwechsel I hat die Spitze Material verloren (Abbildung 7-28 II), so dass sie um  $2 \text{ \AA}$  ( $\Delta z$ ) kürzer wird. Die Regelung versucht, den Abstand Spitze zu Oberfläche konstant zu halten und nähert die Spitze um  $\Delta z$  an die Oberfläche an (Abbildung 7-28 III). Durch diese Annäherung wird die Verkürzung der Spitze ausgeglichen und die mittlere Oberflächenebene erscheint tiefer liegend.

Bei den anderen beiden Spitzenwechseln nahm die Spitze offensichtlich Material von der Oberfläche auf und wurde verlängert. Für das aufgesammelte Material kommen zum Beispiel  $\text{Mg}^{2+}$ - oder  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, aber auch Ag-Atome in Frage. Es sei darauf hingewiesen, dass der Abstand von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$  eines  $\text{MgO}$ -Moleküls bei etwa  $2,1 \text{ \AA}$  liegt. Die Aufnahme von einem Ion könnte daher tatsächlich die in Abbildung 7-29 beobachteten Höhendifferenzen erklären.

Die gleiche Vorgehensweise bei der Analyse des Topographiesignals wird auch auf das Kelvinsignal angewendet (Abbildung 7-25 b). Auch in den ausgewerteten Daten des Kelvinsignals sind die Spitzenänderungen deutlich zu erkennen. Wie im Falle der Topographie, wurde ein Bild nur mit den Mittelwerten des Kelvinsignals erstellt (Abbildung 7-29). Es ist zu erkennen, dass sich mit einem Spitzenwechsel der Mittelwert der Kelvinspannung ändert.

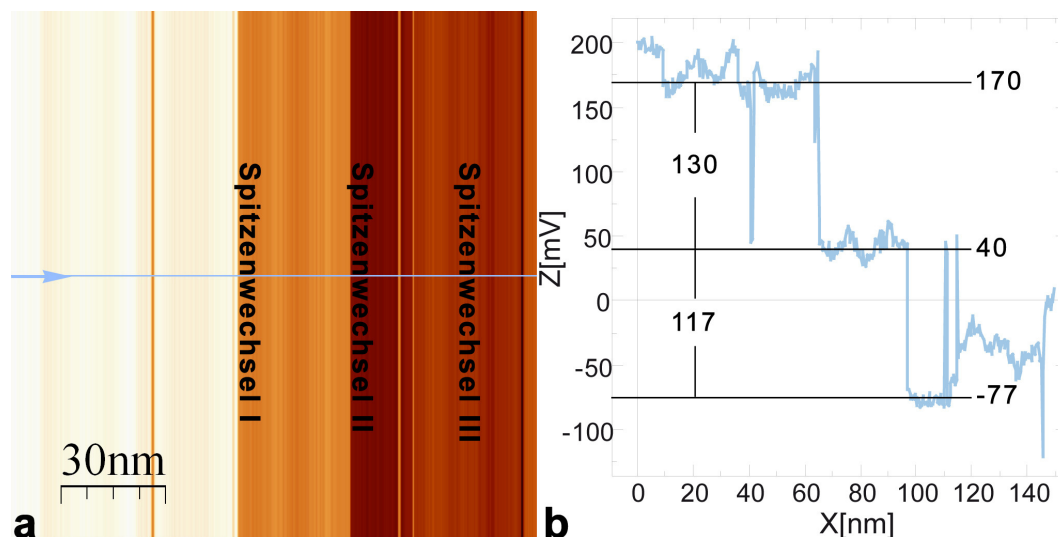


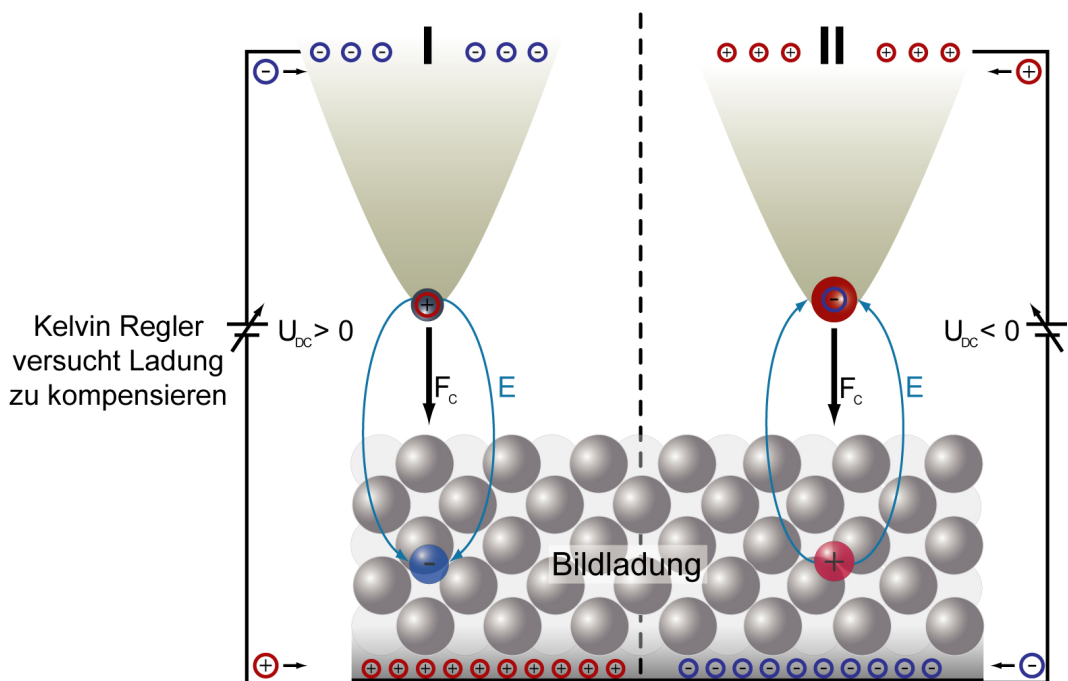
Abbildung 7-29 Auswertung Kelvinänderung nach Spitzenwechsel

Nach dem ersten Spitzenwechsel senkt sich das mittlere Niveau von  $+170 \text{ mV}$  um  $130 \text{ mV}$  auf  $+40 \text{ mV}$ , nach dem Zweiten um  $117 \text{ mV}$  auf  $-77 \text{ mV}$ . Besonders zu beachten ist der Nulldurchgang des Signals. Die Topographieänderung beim dritten

Spitzenwechsel ist fast gar nicht im Kelvinsignal zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass sich, wie oben beschrieben, die Länge der Spitze zwar geändert hat, doch eine reine Längenänderung der Spitze hat demnach keinen Einfluss auf das Kelvinsignal.

Im Folgendem wird gezeigt, dass das Modell einer Spitze mit einem Ion nicht nur das Ändern des Topographiesignals nach einer Spitzenänderung (zum Beispiel Wechsel Anion zu Kation; Abschnitt 7.5.1) erklärt, sondern auch die Änderung des Spannungsmittelwertes im Kelvinsignal. Wie in Abbildung 7-30 gezeigt, erzeugt das elektrostatische Potential des Ions durch die induzierte Bildladung eine attraktive Coulomb-Kraft zwischen Spitze und Oberfläche. Die resultierende Kraft ist aber unabhängig von der Polarität und beeinflusst die Topographie nicht.

Der Kelvinregler hingegen reagiert auf das elektrische Feld zwischen Spitze und Oberfläche. Durch das Anlegen der Gleichspannung  $U_{DC}$  wird versucht, das Feld zu minimieren. Je nach Polarität des Ions, verändert sich das Vorzeichen des Kelvinsignals.



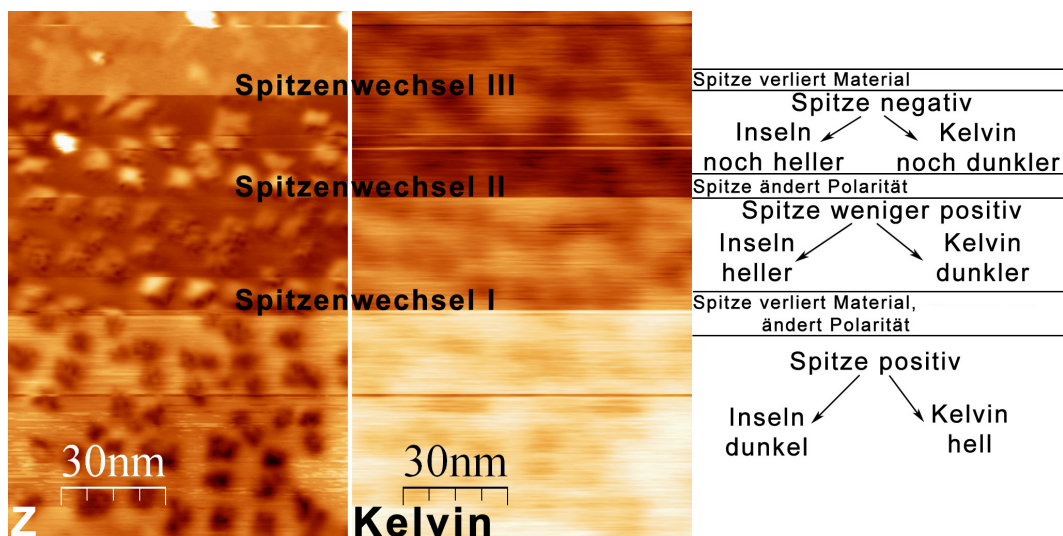
**Abbildung 7-30 Modell Einfluss Spitzenwechsel bei Kelvin Probe**

Die durch die Bildladung erzeugte Kraft ist, unabhängig von der Polarität, attraktiv. Die Richtung des elektrischen Feldes dreht sich um. Durch das Anlegen von  $U_{DC}$  versucht der Kelvinregler, das Feld zu minimieren.

Mit dieser Vorstellung lassen sich die Beobachtungen aus Abbildung 7-25 wie folgt erklären: Das positive Spannungssignal (+170 mV) vor dem Spitzenwechsel I weist auf ein positives Ion (Anion) an der Spitze hin. Nach dem Spitzenwechsel liegt der Wert der Spannung bei +40 mV, was auf den Verlust des Ions hindeutet. Nach dem Spitzenwechsel II ist die gemessene Spannung negativ (-77 mV). Es befand sich höchstwahrscheinlich ein Kation an der Spitze und der Kelvinregler minimiert das

elektrostatische Potential mit einer negativen Spannung. Wird angenommen, dass das Anion und Kation die gleiche Ladungsmenge ( $|q|$ ) besitzen, so entspricht die Mitte des gesamten Potentialverlaufes  $((170 \text{ mV} + 77 \text{ mV})/2 = 123 \text{ mV})$  dem Kontaktpotential zwischen Spitze und Oberfläche ohne die Präsenz eines Ions an der Spitze (neutrale Spitze). Dies ist bei einer absoluten Spannung von  $170 \text{ mV} - 123 \text{ mV} = +57 \text{ mV}$ . Erstaunlicherweise befand sich die Spannung nach dem Spitzenwechsel I bei  $+40 \text{ mV}$ . Es kann daher angenommen werden, dass zu diesem Zeitpunkt die Spitze ein neutrales Atom an seinem Ende trug.

Wird die Abbildung 7-25 nochmals mit dem erarbeiteten Modell betrachtet, zeigt sich, dass die Abbildungsphänomene in der Topographie und im Kelvinsignal sehr gut auf qualitativem Niveau erklärt werden können. In Abbildung 7-31 wird die Aufnahme den Erklärungen zusammenfassend gegenübergestellt. Nach dem vorgestellten Modell, verliert die Spitze bei I Material und ändert die Polarität der Ladung. Durch den Verlust des Materials wird das Silber im Mittel tiefer abgebildet. Durch die Änderung der Polarität werden die Inseln in der Topographie heller abgebildet und der Mittelwert im Kelvinsignal wird dunkler.



**Abbildung 7-31 Vergleich Modell Aufnahme**

Es werden die Änderungen in der Abbildung des Z- und des Kelvinsignals an Hand des entwickelten Modells erklärt.

Bei der Änderung II wird die Ladung der Spitze noch negativer, ihre Länge ändert sich nur leicht um  $0,8 \text{ \AA}$ . So wird das Silber nahezu auf der gleichen Höhe abgebildet. Die Inseln treten noch mehr hervor und auch die Abbildung des Kelvinsignals wird dunkel.

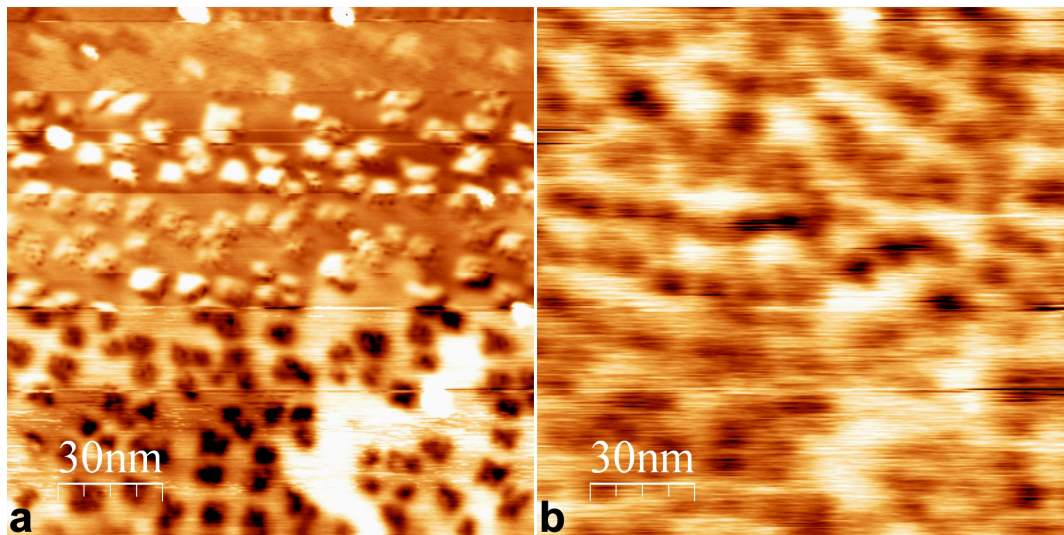
Bei Spitzenänderung III nimmt die Spitze Material auf; sie wird verlängert. Daher wird das Substrat im Topographiekanal erhöht abgebildet. Weder ihre Ladungsmenge noch ihre Polarität ändern sich. Der Mittelwert im Kelvinsignal und

die Abbildung der Inseln – das Silber überragend – werden, wie vor der Spitzenänderung III, aufgezeichnet.

Es sei abschließend angemerkt, dass dieses Modell die beobachteten Phänomene zunächst nur qualitativ aber dafür sehr konsistent beschreibt. Die Annahmen, dass nur das letzte Atom sich ändert oder nur die Polarität der Ladung wechselt und ihre Ladungsmenge konstant bleibt, sind stark vereinfacht. Die feineren Sprünge im Mittelwert der Spannung  $U_{DC}$  als auch im Z-Signal der Topographie zeigen, dass es verschiedene Zwischenzustände geben muss. Eine Erweiterung wäre beispielsweise die Betrachtung eines MgO-Moleküls am Ende der Spitze, das durch verschiedene Orientierungen die Kontrastbildung unterschiedlich stark beeinflusst.

### 7.5.3 Austrittsarbeit der Magnesiumoxidinseln

In den letzten beiden Abschnitten wurde der Abbildungsmechanismus qualitativ beschrieben. Es können sowohl der Topographie- als auch der mittlere Kelvinkontrast mit Hilfe des Ionen-Modells konsistent verstanden werden. Wichtiges Ziel der NC-AFM-Untersuchungen ist auch die Austrittsarbeit der MgO-Inseln mit dem KPFM quantitativ zu messen, worauf im Folgenden eingegangen wird.



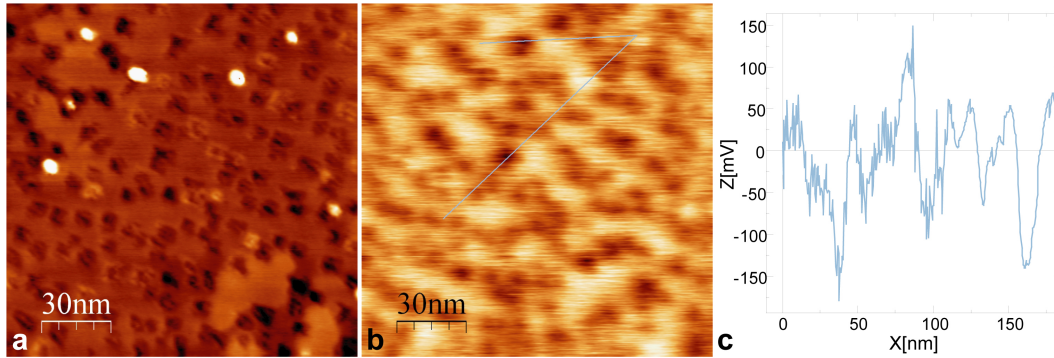
**Abbildung 7-32** Bearbeitete Daten der Kelvinmessung

Der Kelvinkontrast stellt alle MgO-Inseln dunkel dar.

In Abbildung 7-32 ist nochmals die Messung aus dem letzten Abschnitt gezeigt. Ein Vergleich der Topographie- und Kelvinaufnahme zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Signalen: Die MgO-Inseln in der Kelvinaufnahme werden immer dunkel abgebildet, unabhängig von den Spitzenwechseln.

Die gemessenen Spannungsdifferenzen liegen zwischen -150 mV und -300 mV im Vergleich zur Silberoberfläche und geben den mittleren Wert an, der von vielen anderen Messungen erhalten wurde. Die Austrittsarbeit der Silberoberfläche wird also

über den MgO-Inseln verringert dargestellt. Abbildung 7-33 zeigt beispielhaft eine weitere Aufnahme der Oberfläche mit dem KPFM ohne Spitzenwechsel. Wiederum wird eine maximale Potentialdifferenz zwischen Silber und den Inseln von ungefähr -300 mV gemessen.



**Abbildung 7-33 KPFM-Aufnahme von MgO auf Ag**

- (a) AFM-Aufnahme der Silberoberfläche nach der Präparation mit MgO.  
 (b) Kelvinsignal zu (a): Die maximale Spannungsdifferenz in der Aufnahme ist 335 mV. Interessant ist auch, dass die runden, hohen Objekte (unidentifiziert) nicht dunkel im Kelvinsignal abgebildet werden.  
 NC-AFM-Parameter:  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ ;  $\Delta f = -30 \text{ Hz}$ ;  $A = 200 \text{ mV}$ ;  $v = 75 \text{ nm/s}$ ;  $c = 29 \text{ N/m}$ ;  $f_0 = 318 \text{ kHz}$ ; Kelvin:  $TC = 30 \text{ ms}$ ;  $Sens = 1 \text{ V}$ ;  $U_{AC} = 0,5 \text{ V}$ ;  $Phase = 126^\circ$ ;  $f_{AC} = 630 \text{ Hz}$ .  
 [Deposition:  $t = 2 \text{ min}$ ;  $I = 2,9 \text{ A}$ ;  $U = 2,6 \text{ V}$ ;  $T = 215^\circ\text{C}$ ;  $Fluss = 0,14 \text{ ML/min}$ ]

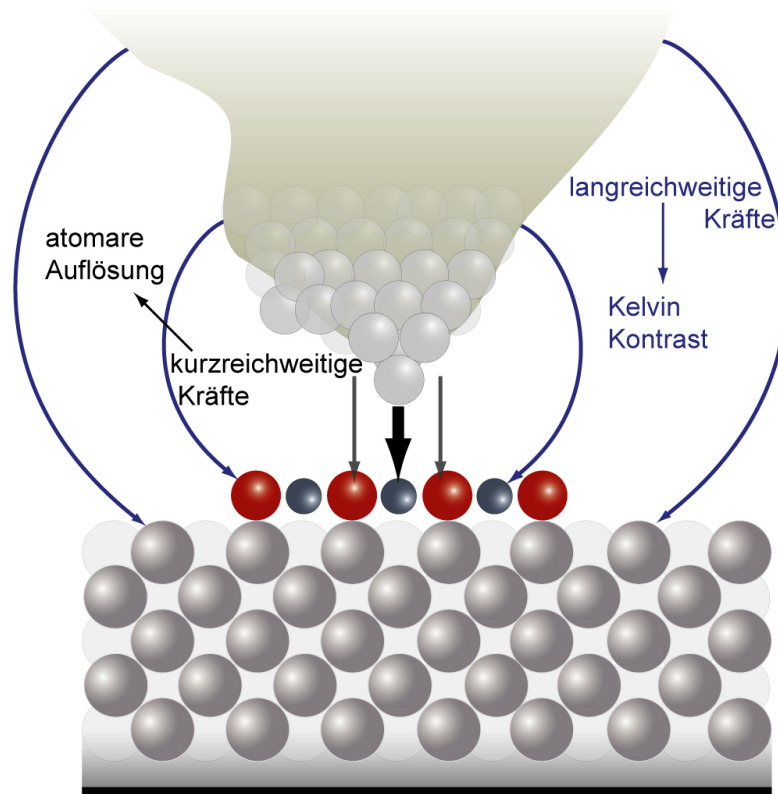
In dem Topographiekanal kann die quadratische Struktur der Inseln gut erkannt werden. Im Kelvinsignal erscheinen die MgO-Inseln jedoch nicht scharf. Sie verlieren ihre quadratische Form und werden rund und verschmiert abgebildet. Wie in [107] erklärt, hängt dies direkt mit den elektrostatischen Kräften zusammen, die mit dem Kelvinmikroskop gemessen werden. Der Kelvinregler versucht, durch das Anlegen der Gleichspannung  $U_{DC}$  (unser Messsignal), die elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche zu minimieren (Abbildung 7-34).

Da diese Kräfte langreichweitig sind und mit dem gesamten Spitzenrumpf wechselwirken (Kapitel 4.2.1: Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche), fließt in die Messung die Größe des Spitzenrumpfes mit ein. Der gemessene Kelvinwert wird über die Größe des Spitzenrumpfes gemittelt, die zwischen einem und mehreren Nanometer betragen kann [107].

Diese Mittelung verfälscht die Messung des Kontaktpotentials bei kleinen Inseln derart, dass die Spitze die elektrostatische Wechselwirkung mit den umliegenden Silberregionen noch mit erfährt. Die Folge ist, dass bei sehr kleinen Inseln, wie es hier der Fall ist, die Reduzierung der Austrittsarbeit zu gering gemessen wird.



Theoretische Berechnungen ergaben eine größere Reduzierung der Austrittsarbeit des Silbers von  $\Delta\Phi = -0,94$  eV über 1 ML dicke MgO-Filme [106]. Es ist zu erwarten, dass in Zukunft der exakte Wert für die Reduzierung der Austrittsarbeit bei größer gewachsenen Inseln mit dem KPFM gemessen werden kann.



**Abbildung 7-34 Einfluss des Spitzenrumpfs auf Kelvinmessung**

Da das KPFM die langreichweitigen elektrostatischen Kräfte misst, wird die Abbildung über den Spitzenrumpf gemittelt. Für die scharfe Abbildung im Topographiesignal sind kurzreichweitige Kräfte verantwortlich. Erst die Untersuchung von ausgedehnten oder höheren Inseln erlaubt die Messung der wirklichen Austrittsarbeit.



## 8 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde ein neues, komplettes UHV-Präparations- und Analysesystem aufgebaut, welches in dieser Dissertation vorgestellt wird. Mit Hilfe der UHV-Anlage ist es heute möglich, Modellkatalysatoren zu kreieren und mittels Rastersondenmikroskopietechniken lokal auf der Nanometer- und atomaren Skala zu charakterisieren. Die Katalysator-Systeme bestehen aus massenselektierten Metallclustern, die in einer Laserverdampfungsquelle hergestellt und auf diversen Substraten deponiert werden können (beispielsweise dünne MgO-Filme auf Ag(001)).

Der Aufbau und die Inbetriebnahme der Clusterquelle wurden ausführlich beschrieben. Genauso wurde der entwickelte Magnesiumverdampfer vorgestellt, der für die *in situ* Präparation der Magnesiumoxidfilme genutzt wird.

Zur Analyse der Cluster wurde ein Rastersondenmikroskop in Betrieb genommen. Es kann zum atomaren Abbilden von Oberflächen entweder als Rastertunnelmikroskop oder als Rasterkraftmikroskop genutzt werden. Des Weiteren konnte die Kelvinmodulationstechnik, eine Betriebsart des frequenzmodulierten NC-AFM, erfolgreich eingeführt werden. Mit ihr ist die lokale Messung des Kontaktpotentials ermöglicht worden.

Allererste Experimente mit massenselektierten Au<sub>8</sub>-Clustern, die bei einer Depositionsspannung von -200 V deponiert wurden, zeigen in NC-AFM-Aufnahmen eine eindeutige Höhe von  $1,5 \pm 1 \text{ \AA}$  (Kapitel 6.1). Dies zeigt, dass Cluster mit der Quelle hergestellt, massenselektiert und als ganze Einheit auf Oberflächen deponiert werden können. Mehrfachdepositionen mit *pinned* Au<sub>8</sub>- und *softlanded* Au<sub>9</sub>-Clustern zeigen die hohe Sensitivität der Rasterkraftmikroskopie. So konnten die beiden Clustersorten in agglomerierten Anhäufungen durch das *damping*-Signal unterschieden werden (Kapitel 6.3). Die Messungen, die an diesen Clustersystemen gewonnen wurden, demonstrieren nicht nur die Funktionsfähigkeit der gesamten Anlage, sondern bilden auch eine ausgezeichnete Ausgangsbasis für künftige, systematische Messungen.

Dünne Magnesiumoxidfilme werden den massenselektierten Clustern als Träger dienen. Das Verständnis des Wachstumsprozesses und ihrer Eigenschaften auf dem Silbersubstrat sind essentiell für noch folgende Experimente.

Es ist gelungen, epitaktisch gewachsene MgO-Inseln routinemäßig auf der Oberfläche abzubilden (Kapitel 7.1). Mit dem Rastertunnelmikroskop können einzelne Defekte an den Inselrändern als F<sub>S</sub><sup>+</sup> und F<sub>S</sub><sup>0</sup>-Farbzentren identifiziert werden. Außerdem konnten beim Abbilden mit hohen Tunnelspannungen ( $\geq 4 \text{ V}$ ) F<sub>S</sub><sup>0</sup>-Zentren induziert werden (Kapitel 7.3).

Besonders interessante Beobachtungen konnten im Rahmen dieser Arbeit mit dem NC-AFM gemacht werden. Es wurde dargelegt, dass der abgebildete Kontrast der MgO-Inseln im Topographiesignal stark von der Polarität des letzten Spitzenions abhängt. Da ein Ladungstransfer zwischen den MgO-Inseln und dem Silber zu einem positiven Oberflächendipol auf den Inseln führt, erfahren Spitzen mit Ionen unterschiedlichen Vorzeichens eine unterschiedliche Kraft. Rastert die Spitze mit einem Kation über Inseln, so erfährt der *cantilever* eine repulsive Kraft und die Abstandsregelung reduziert die Distanz zwischen Spitze und Probe. Die Inseln werden dunkel abgebildet. Gelangt durch eine Spitzenänderung ein Anion an das Ende der Spitze, so wirkt eine attraktive Kraft über den Inseln und sie werden hell dargestellt. Diese Kontraständerung kann tatsächlich innerhalb einer Aufnahme nach Spitzenwechseln beobachtet werden (Kapitel 7.5.1.).

Das Modell eines Ions am Ende der Spitze wird durch *Kelvin Probe* Kraftmikroskopieaufnahmen voll bestätigt und sogar ergänzt. In diesem Modus werden durch einen separaten Regelkreis die elektrostatischen Kräfte zwischen Oberfläche und Spitze durch eine Gleichspannung kompensiert. Dabei ist die Kompensationsspannung das Messsignal und entspricht der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Oberfläche. Durch das Ion am Spitzenende wird die Kontaktpotentialdifferenz modifiziert. Mit einem Polaritätswechsel des letzten Spitzenatoms ändert sich ebenfalls das Vorzeichen des Kelvinsignals. Für ein Kation wird eine positive Kompensationsspannung gemessen, für ein Anion eine negative (Kapitel 7.5.2).

Die Messung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Silber und den MgO-Inseln wurde durch das Ion nicht beeinflusst. Unabhängig von Spitzenwechseln werden die Inseln immer dunkler als das Substrat abgebildet, was einer Verringerung der Austrittsarbeit des Silbers durch die MgO-Inseln von  $\Delta\Phi_{\text{MgO/Ag}} = \sim 300 \text{ mV}$  entspricht. Theoretische Berechnungen ergaben eine Differenz der Austrittsarbeit von  $\Delta\Phi_{\text{MgO/Ag}} = \sim 1 \text{ eV}$ . Da die Kelvinmethode die langreichweitigen elektrostatischen Kräfte misst, ist das abbildende Element bei einer Kelvinmessung der gesamte Spitzenrumpf, der einige bis einige zehn Nanometer groß sein kann. Werden kleine Inseln (<1 ML Bedeckung) mit dem Kelvinmikroskop abgebildet, so ist über den Inseln immer noch eine Faltung mit dem Silber vorhanden - die Austrittsarbeit wird zu gering dargestellt (Kapitel 7.5.3).

Mit der Fertigstellung des neuen Präparations- und Analysesystems erschließt sich eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Erforschung von katalytischen Clustern. Nach der Charakterisierung der Au-Cluster auf MgO/Ag, ist mit dem neuen Heizsystem zum Beispiel die Erstellung von MgO-Filmen auf Mo möglich. Durch die Flexibilität der Clusterquelle ist aber auch ein Wechsel des Clustermaterials denkbar. So wären Pd-Cluster auf dünnen Oxidfilmen ein interessantes System für Untersuchungen.

## 9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Verband der Chemischen Industrie e.V:  
„Jahresbericht – Fakten Analysen Perspektiven, Chemie 2008“  
(Sept. 2008).
- [2] A. S. Wörz, K. Judai, S. Abbet und U. Heiz:  
"Cluster Size-Dependent Mechanisms of the CO + NO Reaction on Small Pd<sub>n</sub> (n < 30)  
Clusters on Oxide Surfaces"  
*Journal of the American Chemical Society* **125**, p. 7964 (2003).
- [3] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett und U.  
Landman:  
"When gold is not noble: Nanoscale gold catalysts"  
*Journal of Physical Chemistry A* **103**, p. 9573 (1999).
- [4] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W. D. Schneider:  
"Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom  
Counts"  
*Journal of the American Chemical Society* **121**, p. 3214 (1999).
- [5] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers und S. K.  
Buratto:  
"Landing of size-selected Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> clusters on single crystal TiO<sub>2</sub>(110)-(1 x 1) surfaces at room  
temperature"  
*The Journal of Chemical Physics* **122**, p. 081102 (2005).
- [6] S. Duffe, T. Irawan, M. Bielezki, T. Richter, B. Sieben, C. Yin, B. Issendorff, M. Moseler  
und H. Hovel:  
"Softlanding and STM imaging of Ag (561) clusters on a C (60) monolayer"  
*European Physical Journal D* **45**, p. 401 (2007).
- [7] H. Yasumatsu, T. Hayakawa und T. Kondow:  
"Electronic structures of size-selected single-layered platinum clusters on silicon(111)-7 x 7  
surface at a single cluster level by tunneling spectroscopy"  
*The Journal of Chemical Physics* **124**, p. 014701 (2006).
- [8] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A. S. Worz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai und  
U. Heiz:  
"Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au-8 clusters on MgO"  
*Science* **307**, p. 403 (2005).
- [9] C. Harding, V. Habibpour, S. Kunz, A. N. S. Farnbacher, U. Heiz, B. Yoon und U.  
Landman:  
"Control and Manipulation of Gold Nanocatalysis: Effects of Metal Oxide Support  
Thickness and Composition"  
*Journal of the American Chemical Society* **131**, p. 538 (2009).
- [10] Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein; [www.omicron.de](http://www.omicron.de).

- [11] Karl Jousten (Hrsg.):  
„Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis“  
Vieweg+Teubner; 9. Auflage (2006).
- [12] Dodecon Nanotechnology GmbH, Waldenbruch; [www.dodecon.de](http://www.dodecon.de).
- [13] Martin Knudsen:  
"Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion"  
*Annalen der Physik* **333**, p. 999 (1909).
- [14] K. G. Wagner:  
"A brief review of Knudsen-cells for applications in experimental research"  
*Vacuum* **34**, p. 743 (1984).
- [15] S. Yuasa und D. D. Djayaprawira:  
"Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier"  
*Journal of Physics D: Applied Physics*, p. R337 (2007).
- [16] Omicron:  
"MATRIX Application Manual"  
Version 1.3, (2006).
- [17] Omicron:  
"MATRIX Technical Reference Manual"  
Version 1.1, (2006).
- [18] Omicron:  
"The VT AFM User's Guide & Service Manual"  
Version 4, (2005).
- [19] Walter-Meißner-Institut der Bayrischen Akademie der Wissenschaft, Garching;  
[www.wmi.badw.de](http://www.wmi.badw.de).
- [20] T. M. Soini:  
"Cavity Ringdown Spektroskopie von massenselektierten Clustern auf SiO<sub>2</sub>"  
*Bachelorarbeit* TU München (2007)
- [21] H. Haberland:  
"Cluster"  
in Bergmann und Schäfer *Lehrbuch der Experimentalphysik 5: Vielteilchensysteme* de Gruyter (1992).
- [22] K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi und P. Milani:  
"Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology"  
*Journal of Physics D: Applied Physics*, p. R439 (2006).

- 
- [23] W. Scholze-Stubenrecht:  
"Duden, Rechtschreibung der deutschen Sprache"  
21. Auflage Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim (1996).
- [24] O. Echt, K. Sattler und E. Recknagel:  
"Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters"  
*Physical Review Letters* **47**, p. 1121 (1981).
- [25] H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann und B. v. Issendorff:  
"Symmetry and Electronic Structure of Noble-Metal Nanoparticles and the Role of Relativity"  
*Physical Review Letters* **93**, p. 093401 (2004).
- [26] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento und W. D. Schneider:  
"Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup"  
*Review of Scientific Instruments* **68**, p. 1986 (1997).
- [27] O. F. Hagen und W. Obert:  
"CLUSTER FORMATION IN EXPANDING SUPERSONIC JETS - EFFECT OF PRESSURE, TEMPERATURE, NOZZLE SIZE, AND TEST GAS"  
*Journal of Chemical Physics* **56**, p. 1793 (1972).
- [28] H. D. Zeman:  
"DEFLECTION OF AN ION-BEAM IN 2-DIMENSIONAL ELECTROSTATIC QUADRUPOLE FIELD"  
*Review of Scientific Instruments* **48**, p. 1079 (1977).
- [29] A. P. Banford:  
"The transport of charged particle beams"  
Spon, London (1966).
- [30] C. J. Chen:  
"Introduction to scanning tunneling Microscopy"  
2. Auflage Oxford University Press Inc., New York (2008).
- [31] R. Wiesendanger:  
"Scanning probe microscopy and spectroscopy: Methods and applications"  
*Cambridge University Press* (1994).
- [32] R. Wiesendanger:  
"Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces" 2. Auflage *Springer Berlin* (1994).
- [33] G. Binnig and H. Rohrer:  
"SCANNING TUNNELING MICROSCOPY"  
*Surface Science* **126**, p. 236 (1983).
- [34] G. Binnig and H. Rohrer:  
"SCANNING TUNNELING MICROSCOPY"  
*IBM Journal of Research and Development* **30**, p. 355 (1986).

- [35] G. Binnig und H. Rohrer:  
"SCANNING TUNNELING MICROSCOPY - FROM BIRTH TO ADOLESCENCE"  
*Reviews of Modern Physics* **59**, p. 615 (1987).
- [36] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel:  
"Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy"  
*Physical Review Letters* **49**, p. 57 (1982).
- [37] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel:  
"7X7 RECONSTRUCTION ON SI(111) RESOLVED IN REAL SPACE"  
*Physical Review Letters* **50**, p. 120 (1983).
- [38] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler:  
"CONFINEMENT OF ELECTRONS TO QUANTUM CORRALS ON A METAL-SURFACE"  
*Science* **262**, p. 218 (1993).
- [39] J. Bardeen:  
"Tunnelling from a Many-Particle Point of View"  
*Physical Review Letters* **6**, p. 57 (1961).
- [40] J. Tersoff and D. R. Hamann:  
"Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope "  
*Physical Review Letters* **50**, p. 1998 (1983).
- [41] J. Tersoff and D. R. Hamann:  
"Theory of the scanning tunneling microscope"  
*Physical Review B* **31**, p. 805 (1985).
- [42] C. J. Chen:  
"Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy"  
*Physical Review Letters* **65**, p. 448 (1990).
- [43] J. Tersoff and D. R. Hamann:  
"Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope "  
*Physical Review Letters* **50**, p. 1998 (1983).
- [44] J. Tersoff and D. R. Hamann:  
"Theory of the scanning tunneling microscope"  
*Physical Review B* **31**, p. 805 (1985).
- [45] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero und A. M. Baro:  
"WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology"  
*Review of Scientific Instruments* **78**, p. 8 (2007).
- [46] R. M. Martin:  
"Piezoelectricity"  
*Physical Review B* **5**, p. 1607 (1972).



- 
- [47] G. Binnig und D. P. E. Smith:  
"SINGLE-TUBE 3-DIMENSIONAL SCANNER FOR SCANNING TUNNELING MICROSCOPY"  
*Review of Scientific Instruments* **57**, p. 1688 (1986)
- [48] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber:  
"Atomic Force Microscope"  
*Physical Review Letters* **56**, p. 930 (1986).
- [49] E. Meyer:  
"ATOMIC FORCE MICROSCOPY"  
*Progress in Surface Science* **41**, p. 3 (1992).
- [50] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl und G. Meyer:  
"Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy"  
*Science* **324**, p. 1428 (2009).
- [51] F. London:  
"Some characteristics and uses of molecular force"  
*Zeitschrift Für Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie* **11**, p. 222 (1930).
- [52] J. N. Israelachvili:  
"Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological Systems"  
2nd *Academic Press Inc* (1991).
- [53] F. J. Giessibl:  
"Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy"  
*Physical Review B* **56**, p. 16010 (1997).
- [54] M. Nonnenmacher, M. P. Oboyle, and H. K. Wickramasinghe:  
"KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY"  
*Applied Physics Letters* **58**, p. 2921 (1991).
- [55] J. M. R. Weaver und D. W. Abraham:  
"High resolution atomic force microscopy potentiometry"  
*Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **9**, p. 1559 (1991).
- [56] C. Barth und C. R. Henry:  
"Kelvin probe force microscopy on surfaces of UHV cleaved ionic crystals"  
*Nanotechnology* **17**, p. S155 (2006).
- [57] C. Barth und C. R. Henry:  
"Surface Double Layer on (001) Surfaces of Alkali Halide Crystals: A Scanning Force Microscopy Study"  
*Physical Review Letters* **98**, p. 136804 (2007).
- [58] M. Schmidt, M. Nohlen, G. Bermes, M. Bohmer und K. Wandelt:  
"A versatile Kelvin probe for dynamic work function change measurements during gas adsorption and in situ film growth experiments"  
*Review of Scientific Instruments* **68**, p. 3866 (1997).

- [59] G. N. Luo, K. Yamaguchi, T. Terai und M. Yamawaki:  
"Influence of space charge on the performance of the Kelvin probe"  
*Review of Scientific Instruments* **72**, p. 2350 (2001).
- [60] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng:  
"Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy"  
*Physical Review B* **71**, p. 125424 (2005).
- [61] S. i. Kitamura und M. Iwatsuki:  
"High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope"  
*Applied Physics Letters* **72**, p. 3154 (1998).
- [62] Nanosensors™, Neuchatel Schweiz; [www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com).
- [63] Klemens Koziol:  
"Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen von massenselektierten Gold-20-Clustern auf hochreinen Pyrographit"  
*Bachelorarbeit* TU München (2008).
- [64] L. A. Hockett and S. E. Creager:  
"A CONVENIENT METHOD FOR REMOVING SURFACE OXIDES FROM TUNGSTEN STM TIPS"  
*Review of Scientific Instruments* **64**, p. 263 (1993).
- [65] P. Hugelmann, M. Hugelmann, and W. Schindler:  
"Electrochemical nanoelectrodes for advanced investigations of nanostructures"  
*Journal of Electroanalytical Chemistry* **612**, p. 131 (2008).
- [66] L. Meitner:  
"Über die  $\beta$ -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der  $\gamma$ -Strahlung"  
*Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **11**, p. 35 (1922).
- [67] M. P. Seah und W. A. Dench:  
"Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids"  
*Surface and Interface Analysis* **1**, p. 2 (1979).
- [68] L. E. Davis:  
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data"  
2. Auflage Physical Electronics Industries, Inc., Minnesota (1976).
- [69] E. Riedel:  
"Anorganische Chemie"  
7. Auflage Walter de Gruyter, Berlin, New York (2007).
- [70] A. F. Holemann, N. Wiberg und E. Wiberg:  
"Lehrbuch der Anorganischen Chemie"  
102. Auflage Walter de Gruyter, Berlin, New York (2007).

- 
- [71] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus:  
"PREPARATION OF ATOMICALLY CLEAN SURFACES OF SELECTED ELEMENTS  
- A REVIEW"  
*Applied Surface Science* **10**, p. 143 (1982).
- [72] S. Schintke and W. D. Schneider:  
"Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling  
microscopy and scanning tunnelling spectroscopy"  
*Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, p. R49 (2004).
- [73] J. Wollschlager, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdos, K. M. Schroder, and H. Pfnur:  
"Stoichiometry and morphology of MgO films grown reactively on Ag(100)"  
*Applied Surface Science* **142**, p. 129 (1999).
- [74] C. S. A. Fang:  
"Surface structural transition of adsorption of oxygen on Ag(100)"  
*Surface Science* **235**, p. L291 (1990).
- [75] S. Valeri, S. Altieri, A. di Bona, C. Giovanardi, and T. S. Moia:  
"Structural study of thin MgO layers on Ag(001) prepared by either MBE or sputter  
deposition"  
*Thin Solid Films* **400**, p. 16 (2001).
- [76] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita, and W.  
D. Schneider:  
"Insulator at the ultrathin limit: MgO on Ag(001)"  
*Phys Rev Lett* **87**, p. 276801 (2001).
- [77] M. Sterrer, M. Heyde, M. Novicki, N. Nilius, T. Risse, H.-P. Rust, G. Pacchioni, and H.-J.  
Freund:  
"Identification of Color Centers on MgO(001) Thin Films with Scanning Tunneling  
Microscopy"  
*The Journal of Physical Chemistry B* **110**, p. 46 (2006).
- [78] S. Valeri, S. Altieri, U. del Pennino, A. di Bona, P. Luches, and A. Rota:  
"Scanning tunnelling microscopy of MgO ultrathin films on Ag(001)"  
*Physical Review B* **65**, p. 245410 (2002).
- [79] M. Sgroi, C. Pisani, and M. Busso:  
"Ab initio density functional simulation of structural and electronic properties of MgO ultra-  
thin adlayers on the (001) Ag surface"  
*Thin Solid Films* **400**, p. 64 (2001).
- [80] M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, and A. Koma:  
"Atomic and electronic structures of MgO/Ag(0 0 1) heterointerface"  
*Surface Science* **512**, p. 97 (2002).
- [81] S. Valeri, S. Altieri, A. di Bona, P. Luches, C. Giovanardi, and T. S. Moia:  
"Thickness-dependent strain in epitaxial MgO layers on Ag(0 0 1)"  
*Surface Science* **507-510**, p. 311 (2002).

- [82] P. Luches, S. D'Addato, S. Valeri, E. Groppo, C. Prestipino, C. Lamberti, and F. Boscherini: "X-ray absorption study at the Mg and O K edges of ultrathin MgO epilayers on Ag(001)" *Physical Review B* **69**, p. 045412 (2004).
- [83] N. Lopez and S. Valeri: "MgO/Ag (001) interface structure and STM images from first principles" *Physical Review B* **70**, p. 125428 (2004).
- [84] L. Savio, E. Celasco, L. Vattuone, M. Rocca, and P. Senet: "MgO/Ag(100): Confined vibrational modes in the limit of ultrathin films" *Physical Review B* **67**, p. 075420 (2003).
- [85] S. Altieri, L. H. Tjeng, and G. A. Sawatzky: "Electronic structure and chemical reactivity of oxide-metal interfaces: MgO(100)/Ag(100)" *Physical Review B* **61**, p. 16948 (2000).
- [86] W.-D. Schneider: "Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy of Nanostructures" *physica status solidi (a)* **187**, p. 125 (2001).
- [87] P. Deltour, J.-L. Barrat und P. Jensen: "Fast Diffusion of a Lennard-Jones Cluster on a Crystalline Surface" *Physical Review Letters* **78**, p. 4597 (1997).
- [88] B. Yoon, W. D. Luedtke, J. Gao und U. Landman: "Diffusion of Gold Clusters on Defective Graphite Surfaces" *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, p. 5882 (2003).
- [89] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez und F. C. S. Aires: "Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite" *Surface Science* **367**, p. 276 (1996).
- [90] Y. Saito, K. Murata, K. Hamaguchi, H. Fujita, S. Kotake, Y. Suzuki, M. Senoo, C. W. Hu, A. Kasuya und Y. Nishina: "Submonolayer-deposition of mass-selected Au<sup>+</sup> and Au-n(+) (n = 3 and 7) on HOPG and amorphous carbon" *Journal of Cluster Science* **9**, p. 123 (1998).
- [91] S. J. Carroll, S. Pratontep, M. Streun, R. E. Palmer, S. Hobday und R. Smith: "Pinning of size-selected Ag clusters on graphite surfaces" *Journal of Chemical Physics* **113**, p. 7723 (2000).
- [92] R. Smith, C. Nock, S. D. Kenny, J. J. Belbruno, M. Di Vece, S. Palomba und R. E. Palmer: "Modeling the pinning of Au and Ni clusters on graphite" *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **73**, p. 125429 (2006).
- [93] Hannu Haekkinen, Bokwon Yoon, Uzi Landman, Xi Li, Hua-Jin Zhai und Lai-Sheng Wang: "On the Electronic and Atomic Structures of Small Au<sub>N</sub><sup>-1</sup> (N = 4 - 14) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study" *ChemInform* **34**, p. (2003).

- 
- [94] T. Irawan:  
„Geometric and Electronic Properties of Size-Selected Metal Clusters on Surfaces“  
*Dissertation* Uni Dortmund (2006) [<http://hdl.handle.net/2003/22961>].
- [95] B. Yoon, V. M. Akulin, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex und C. Brechignac:  
"Morphology control of the supported islands grown from soft-landed clusters"  
*Surface Science* **443**, p. 76 (1999).
- [96] A. M. Ferrari, S. Casassa, C. Pisani, S. Altieri, A. Rota und S. Valeri:  
"Polar and non-polar domain borders in MgO ultrathin films on Ag(001)"  
*Surface Science* **588**, p. 160 (2005).
- [97] M. C. Gallagher, M. S. Fyfield, J. P. Cowin und S. A. Joyce:  
"Imaging insulating oxides: scanning tunneling microscopy of ultrathin MgO films on Mo(001)"  
*Surface Science* **339**, p. L909 (1995).
- [98] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Cochran und B. Heinrich:  
"Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers"  
*Physical Review B* **64**, p. 134411 (2001).
- [99] A. M. Ferrari, S. Casassa und C. Pisani:  
"Electronic structure and morphology of MgO submonolayers at the Ag(001) surface: An ab initio model study"  
*Physical Review B* **71**, p. 155404 (2005).
- [100] L. Giordano, M. Baistrocchi und G. Pacchioni:  
"Bonding of Pd, Ag, and Au atoms on MgO(100) surfaces and MgO/Mo (100) ultra-thin films: A comparative DFT study"  
*Physical Review B* **72**, p. 115403 (2005).
- [101] A. M. Ferrari und G. Pacchioni:  
"Electronic Structure of F and V Centers on the MgO Surface"  
*The Journal of Physical Chemistry* **99**, p. 17010 (2002).
- [102] L. Giordano, U. Martinez, G. Pacchioni, M. Watkins und A. L. Shluger:  
"F and F<sup>+</sup> Centers on MgO/Ag(100) or MgO/Mo(100) Ultrathin Films: Are They Stable?"  
*The Journal of Physical Chemistry C* **112**, p. 3857 (2008).
- [103] J. Wollschläger, D. Erdös und K. M. Schröder:  
"The formation of mosaics during the reactive growth of MgO films on Ag(100)"  
*Surface Science* **402-404**, p. 272 (1998).
- [104] F. J. Giessibl:  
"Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy"  
*Science* **267**, p. 68 (1995).

- [105] C. Barth, A. S. Foster, M. Reichling und A. L. Shluger:  
"Contrast formation in atomic resolution scanning force microscopy on CaF<sub>2</sub>(111):  
experiment and theory"  
*Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, p. 2061 (2001).
- [106] S. Prada, U. Martinez und G. Pacchioni:  
"Work function changes induced by deposition of ultrathin dielectric films on metals: A  
theoretical analysis"  
*Physical Review B* **78**, p. 8 (2008).
- [107] F. Krok, K. Sajewicz, J. Konior, M. Goryl, P. Piatkowski und M. Szymonski:  
"Lateral resolution and potential sensitivity in Kelvin probe force microscopy: Towards  
understanding of the sub-nanometer resolution"  
*Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**, p. 235427 (2008).

# 10 DANKSAGUNGEN

Abschließend möchte ich die Möglichkeit nutzen, allen zu danken, die mit ihrer Unterstützung zum Erfolg meiner Promotion beigetragen haben.

Ich möchte Prof. Dr. Ulrich Heiz für die Möglichkeit danken, meine Doktorarbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können. Besonders möchte ich ihm dafür danken, dass er sich immer Zeit für die Beantwortung von Fragen oder bei Problemen im Projekt genommen hat.

Den Betreuern meiner Arbeit gebührt der meiste Dank. Insbesondere Dr. Clemens Barth, der die Betreuung der letzten zwei Jahre übernahm. Während einer tollen Zeit in Marseille führte er mich in die Technik des frequenzmodulierten NC-AFM und KPFMs ein. Seine Aufenthalte in München und die ausführlichen Diskussionen unserer Ergebnisse trugen maßgeblich zum Erfolg der Arbeit bei.

Ohne die Erfahrung und Kompetenz im Aufbau von UHV-Anlagen und im Betrieb von Rastertunnelmikroskopen von Dr. Marina Pivetta, meiner Betreuerin im ersten Jahr, hätten wir die Clusterquelle nicht aufbauen können. Die gemeinsame Zeit im Labor ist mir sehr angenehm in Erinnerung geblieben.

Des Weiteren möchte ich Dr. Friedrich Esch danken, der die Verantwortung im *local probes*-Labor übernehmen wird. In den letzten Monaten der Zusammenarbeit konnte ich eine Menge von ihm lernen und es freut mich zu wissen, dass das Projekt in guten Händen ist.

Ohne die tatkräftige Unterstützung der restlichen Arbeitsgruppe wäre die Inbetriebnahme der Clusterquelle nicht gelungen. Insbesondere Aras Kartouzian und Dr. Vahideh Habipour standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Der Großteil der erforderlichen Bauteile wurde von der mechanischen und der elektronischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie erstellt. Für die präzise Ausführung, Beratung und schnelle Reparaturen möchte ich mich bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten für die nette gemeinsame Zeit im Labor bedanken, besonders bei Thomas Soini und Wiebke Friedrich, die mit mir die MgO-Filme untersuchten, und Klemens Koziol für die Entwicklung des Spitzenätzapparats. Sowie bei allen anderen, mit denen ich im Labor zusammengearbeitet habe.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Studienkollegen Dominik Leier, Dr. Stefanie Duffe, Dr. Thomas Irawan und Robert Köster bedanken, mit denen ich viele physikalische und nicht-physikalische Themen diskutieren konnte und die bei Problemen immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Ich bedanke mich bei allen, die mit ihrem unermüdlichen Korrekturlesen versucht haben, dieser Arbeit den Fehlerdämon auszutreiben. Neben meinen Betreuern möchte ich vor allem meinen Freund Dominik Leier, meine Frau Alice und meine Schwester Bianca erwähnen.

Während der Zeit der Promotion fand ich bei meinen Freunden und meiner Familie immer große Unterstützung. Das hat mir sehr viel bedeutet! Danke an meine Freunde aus der Schulzeit Stefan Graeser und Nina Wiederhöft, die sich das eine oder andere Mal unerschrocken nach Bayern trauten, um mich in München zu besuchen. Einen außerordentlichen Dank möchte ich meinen Eltern zusprechen, die mir mein Studium ermöglichten und mich ebenso während der Doktorarbeit in vielerlei Hinsicht unterstützt haben. Genauso danke ich meiner Schwester, die mich oft aufgemuntert hat und immer Zeit für eine kleine wissenschaftliche Plauderei hatte.

Vor allem möchte ich mich bei meiner Frau Alice bedanken, die mit mir von Dortmund nach München gezogen ist, um hier meine Doktorandenstelle antreten zu können. In den letzten drei Jahren hat sie mich sehr liebevoll bei meiner Arbeit unterstützt und war mir in den letzten Wochen ein besonderer Halt. Ich freue mich sehr, nach Abschluss der Arbeit, wieder mehr Zeit mit ihr verbringen zu können.

Allons y!